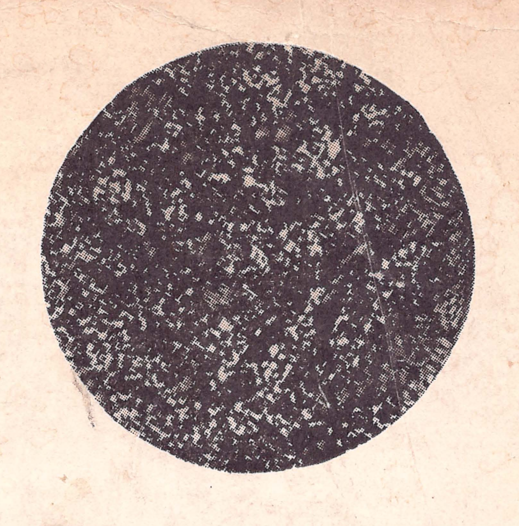


Д. Е. БОГАТИН

# ПОРОШКИ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ

Д. Е. БОГАТИН

# ПОРОШКИ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МЕТАЛЛУРГИЯ»
Москва 1970

УДК 669.2 : 621.762

**Порошки цветных металлов. Богатин Д. Е.**
Изд-во «Металлургия», 1970, с. 104.

Рассмотрены современные методы получения и применения металлических порошков цветных металлов и сплавов, наиболее широко используемых промышленностью, в частности никеля, меди, титана, порошков нержавеющей стали и тугоплавких металлов, а также порошков тугоплавких соединений.

Кратко изложены физико-химические основы процессов получения порошков путем восстановления окислов металлов, электролиза, распыления и диссоциации карбонилов. Дана сравнительная характеристика свойств различных порошков, полученных указанными методами.

Предназначена для инженерно-технических работников предприятий и институтов, применяющих порошки цветных металлов и сплавов или изделия на их основе, а также может быть полезна специалистам, работающим в области порошковой металлургии. Илл. 14. Табл. 33. Библ. 41 назв.

3-10-3
77-70

ОГЛАВЛЕНИЕ

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Интенсивное развитие порошковой металлургии как в СССР, так и за рубежом привело к значительному расширению номенклатуры применяемых в промышленном масштабе порошков цветных металлов и сплавов.

Особенно широко применяют порошки цветных металлов в качестве основных компонентов при изготовлении некоторых типов фрикционных и антифрикционных металлокерамических деталей, фильтров, защитных материалов, ряда изделий электротехнического назначения, а также при получении специальных изделий ракетной и ядерной техники.

Для изделий конструкционного назначения, магнитов и многих типов фрикционных и антифрикционных деталей порошки цветных металлов применяют в качестве легирующих компонентов сложных композиций на железной основе.

В настоящей работе сделана попытка обобщить опыт, накопленный промышленностью в области производства и применения порошков цветных металлов и сплавов.

Автор выражает благодарность канд. техн. наук. И. Д. Радомысельскому за ряд замечаний и ценных советов.

# ВВЕДЕНИЕ

Порошковая металлургия принадлежит к числу новых и весьма перспективных отраслей промышленности. Ее активное развитие началось после второй мировой войны, но стало особенно заметным в последние годы. Потребности машиностроения, в особенности автомобильного и тракторного, массовый выпуск изделий счетной и бытовой техники способствовали созданию многочисленных специализированных производств по выпуску металлокерамических изделий, что в свою очередь вызвало значительный рост производства различных металлических порошков. Особенно этот рост заметен в США, где насчитывается около 30 предприятий, производящих металлические порошки, и около 70 предприятий, производящих изделия порошковой металлургии для собственного потребления.

В период 1960—1965 гг. потребление железного порошка в США увеличилось от 50 до 100 тыс. *т*, а медного порошка — от 19 до 30 тыс. *т* в год [1].

В 1967 г. потребление железного порошка достигло в США 120 тыс. *т*, а расход металлокерамических деталей для автомобилей некоторых марок составляет ~ 6 *кг*. Причем в случае положительного завершения ведущихся в настоящее время работ по изготовлению методом порошковой металлургии тормозных колодок, а также шатунов двигателей (фирма «Дженерал Моторс») в бли-

жайшие два года потребность в железном порошке может увеличиться в 3—4 раза [2].

В Европе развитие порошковой металлургии протекает менее интенсивно. В частности, в Англии потребление железного порошка составляет немногим более 12 тыс. *т* в год ( в том числе 52% на производство металлокерамических изделий и 39% на сварочные электроды), а потребление медного порошка ~ 2 тыс. *т*. В Италии за последние 10 лет выпуск металлокерамических деталей возрос в 4—4,5 раза и достиг 3300 *т* (2300 *т* на основе железа и 1000 *т* из цветных металлов). Во Франции производство металлокерамических деталей составило в 1965 г. более 3500 *т* (в том числе ~30% из порошков цветных металлов) [3].

Наличие в ФРГ развитой автомобильной промышленности способствовало быстрому развитию производства металлических порошков и металлокерамических изделий. Так, из выпущенных в 1965 г. 6800 *т* изделий ~4500 *т* составили металлокерамические изделия для автомобилестроения (~1,5 *кг* на 1 автомобиль). Для фирмы «Фольксваген» уровень применения деталей порошковой металлургии еще выше — 1,9 *кг* на автомобиль, а для модели с автоматической коробкой передач 2,8 *кг*.

Производство железного порошка в ФРГ составило в 1965 г. 17000 *т*, порошка меди (электролитического), а также порошков бронзы и латуни (распыленных) 2500 *т*. Как правило, большинство предприятий в Европе изготовляет металлические порошки и металлокерамические изделия только для собственного потребления. Исключение составляет шведская фирма «Хаганесс», обеспечивающая более 50% мировой (без СССР) потребности в железном порошке. В настоящее время шведско-американская корпорация, в которую входит фирма «Хаганесс», имеет мощности на выпуск 140 тыс. *т* железного порошка, а также порошков нержавеющих сталей и сплавов.

Быстро развивается порошковая металлургия в Японии. В 1966 г. выпуск железного порошка составил 4200 *т*, медного 1700 *т*. Производство металлокерамических деталей составляет 14708 *т* (в значительной степени на базе импортного шведского порошка марки МН100.24), в том числе: 1830 *т* подшипников, 3200 *т* деталей конструкционного назначения, 190 *т* фрикционных материалов, 160 *т* токосъемных пластин, 2180 *т* магнитнотвердых и 6300 *т* магнитномягких материалов, 500 *т* твердых сплавов и 30 *т* прочих материалов.

Применение металлокерамических деталей в автомобилестроении составляет 1,4 *кг* на 1 автомобиль.

Интенсивно развивается порошковая металлургия и в СССР. В период 1965—1968 гг. производство железного порошка выросло почти на 80%, производство металлокерамических деталей — более чем в два раза. Значительно возросло также производство порошков нержавеющей стали, выпуск металлургических полуфабрикатов из вольфрамового и молибденового порошка, освоена прокатка пористой ленты из порошков нержавеющей стали, а также компактной ленты из никелевого порошка и т. д. К 1970 г. предполагается увеличить количество применяемых в автомобильной промышленности деталей с 80 до 150 наименований, что составит в среднем 5,2 *кг* на один автомобиль.

Намечаемые в ближайшие годы мероприятия по резкому увеличению в стране производства легковых автомобилей будут способствовать еще более активному развитию порошковой металлургии.

Несомненно возрастает также потребность сельскохозяйственного машиностроения — в металлокерамических изделиях, особенно фрикционных дисках, нефтяного машиностроения — в разнообразных фильтрующих материалах, электротехнической промышленности — в пористом прокате, машиностроения — в массовых изделиях счетной и бытовой техники. В этой связи намечается

ввод новых мощностей по производству железного и медного порошков, порошков стали и сплавов, а также металлокерамического проката на их основе.

Наряду с количественным ростом производства порошков и их изделий следует ожидать также значительных качественных изменений в этой области, диктуемых потребностями народного хозяйства. Речь идет, в частности, о резком улучшении чистоты (снижении содержания примесей) и стабильности свойств выпускаемых порошков, повышении механических характеристик, класса точности и чистоты поверхности деталей, а также повышении жаропрочности металлокерамических материалов.

Создание специализированных предприятий, таких как Броварский и Московский заводы порошковой металлургии, строительство крупных цехов порошковой металлургии в составе ряда заводов черной и цветной металлургии, в частности Сулинского металлургического завода, Днепровского алюминиевого завода, Ново-Тульского металлургического завода и Пышминского медеэлектролитного завода, явилось той базой, которая легла в основу промышленности порошковой металлургии в СССР.

ГЛАВА 1

# ПОЛУЧЕНИЕ ПОРОШКОВ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ

Технологический процесс изготовления металлокерамических материалов начинается с получения исходного сырья — порошков чистых металлов или различных соединений. Существует много способов получения порошков.

Разнообразие применяемых методов объясняется не только технической возможностью получения порошков несколькими способами (например, восстановлением, размолом, электролизом и др.), но и тем, что качественные характеристики порошков и изделий в значительной степени определяются методом изготовления порошков. От способа получения зависят величина и форма частиц, насыпная масса, химический состав, прессуемость, спекаемость порошков и т. п.

При выборе метода изготовления исходных порошков для металлокерамических изделий решающую роль играют два основных фактора: минимальная стоимость и свойства порошков. От свойств порошка зависит возможность получения изделий с заданными физико-механическими и другими специальными свойствами.

Методы получения металлических порошков можно условно разделить на две основные группы: механические и физико-химические.

При использовании механических методов исходный материал измельчается в порошок без изменения химического состава. К механическим методам относятся получение порошка размолом в шаровых и молотковых мельницах, вихревой размол, распыление газом или водой.

К физико-химическим методам относятся такие, при которых изменяется химический состав исходного сырья

или его агрегатное состояние (восстановление окислов металлов газами или твердым восстановителем, электролиз водных растворов солей или расплавленных сред, карбонильный метод и др.).

Ниже описаны методы, наиболее распространенные в производстве порошков цветных металлов и сплавов.

## РАСПЫЛЕНИЕ

Распыление и грануляцию широко применяют при изготовлении порошков легкоплавких металлов и сплавов: бронзы, олова, латуни, меди, алюминия. Трудности распыления металлов с относительно высокой температурой плавления связаны со стойкостью огнеупоров, а также с необходимостью получения больших перегревов жидкого металла.

Стоимость распыленных и гранулированных порошков не на много превышает стоимость литых металлов. Однако недостатком этих методов являются ограниченный выбор металлов для распыления, необходимость использования плавильных агрегатов, в ряде случаев невысокая чистота порошков.

Одной из наиболее распространенных схем получения сферических порошков является получение порошка бронзы распылением водой. Оно заключается в следующем: жидкий металл, перегретый до 1200—1300° С в высокочастотной печи, заливают в графитовый тигель, имеющий в дне отверстие 2—3 *мм*. Тигель предварительно должен быть хорошо прогрет. Воду для грануляции подают в специальную оцинкованную ванну через штуцер под давлением около 0,25 $Мн/м^2$ (2,5 *ат*). Высота падения струи жидкого металла из тигля составляет 80—100 *мм*, угол падения металла на воду — 90 *град*. По окончании распыления воду сливают, а продукты грануляции собирают в тару и направляют в сушильную печь барабанного типа. Высушенную дробь просеивают на вибросите для отделения фракции нужного размера.

В работе [4] рассмотрены процессы, происходящие в период между дроблением струи и достижением частиц расплавленного металла поверхности воды (рис. 1).

Из-за высокого поверхностного натяжения металла при дроблении струи образуются частицы сферической

формы. Поскольку скорость истечения распыливающей среды (в данном случае — воздуха) не везде одинакова (она уменьшается от центра отверстия к краям), капля металла вращается вокруг продольной оси. Если поверхностное натяжение капли достаточно велико, то при вращении шаровидная форма сохраняется, в противном случае под действием центробежных сил капля вытягивается или изгибается. Таким образом, поверхностное натяжение металла определяет форму частиц, получаемых в процессе распыления. При образовании на поверхности распыленных частиц металла жидких или парообразных окислов с высоким поверхностным натяжением (например, $P_2O_5$) образуются частицы сферической формы. При образовании твердых окислов (например, ZnO) форма частиц становится вытянутой. В табл. 1 приведены химический состав и форма частиц порошков меди и сплавов, полученных в Исследовательском институте металлических материалов Академии наук ГДР.

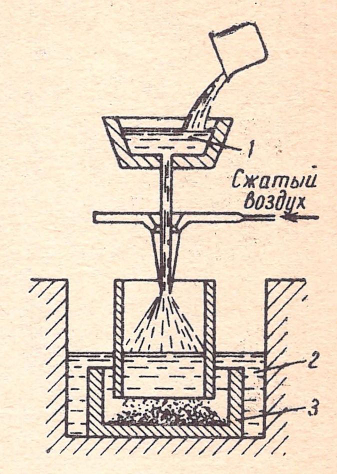



Рис. 1. Схема получения порошка:

*1* — жидкий металл; *2* — вода; *3* — контейнер

Как известно, получение частиц сферической формы необходимо для изготовления фильтров высокой проницаемости. Почти идеальная сферическая форма частиц

Таблица 1

**Химический состав распыленных металлических порошков**

| Марка | Содержание, % (без примесей) | | | | Форма частиц | Размер частиц, *мм* |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Cu | Sn | Zn | P | | |
| MPCu99,5 | 99,5 | — | — | 0,02 | Сферическая | 3—0,3 |
| MPCu Sn10 | 90 | 10 | — | 0,04 | » | 3—0,3 |
| MPCu SnZn 10—2,5 | 86 | 10 | 2,5 | — | Вытянутая | 3—0,2 |

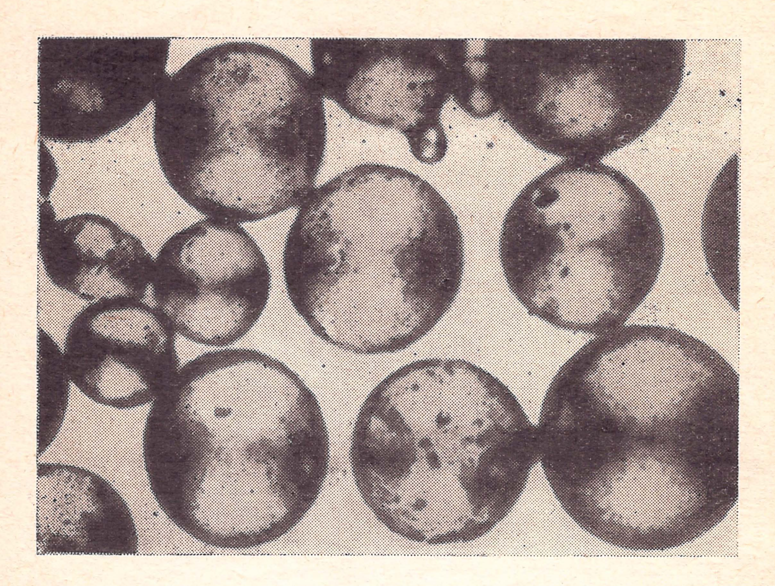


Рис. 2. Сферические частицы распыленного порошка

достигается присадкой к медному сплаву 0,03—0,04% Р в виде фосфористой меди. В ряде случаев для этой же цели применяют магний. Важное значение имеет поддержание температуры разливки на уровне 1250 ±25° С.

При повышении этой температуры скорость диффузии фосфора становится слишком высокой, в результате чего получается неравномерное распределение его по высоте тигля. При меньшей температуре диффузия фосфора протекает менее активно, что также, в конечном итоге, приводит к его неравномерному распределению. Во всяком случае, колебания температуры в ту или иную сторону приводят к увеличению количества частиц несферической формы. На рис. 2 показано, как выглядят сферические частицы распыленного порошка.

Давление распыливающей среды оказывает меньшее влияние на форму частиц. Только при очень высоких давлениях их форма искажается.

Величина частиц находится в прямой зависимости от давления среды. На рис. 3 показана зависимость величины частиц порошка от давления воздуха. С увеличением давления воздуха максимумы кривых сдвигаются в сторону более мелких фракций.

Известен также способ получения порошков распылением при помощи электрометаллизационного аппарата [5], который заключается в расплавлении двух проволочных электродов электрической дугой, образующейся между ними, и распылении расплавленного металла струей сжатого воздуха (рис. 4).

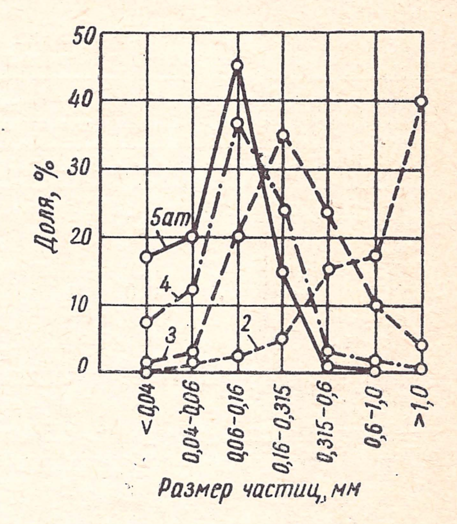



Рис. 3. Зависимость при распылении крупности частиц порошка от давления воздуха (цифры на кривых)

Электрометаллизационный аппарат ЭМ-6 серийно выпускается промышленностью. Привод аппарата осуществляется электродвигателем, связанным с бесступенчатым фрикционным редуктором. Для снижения числа оборотов служит механический редуктор. Проволока проталкивается через аппарат при помощи протяжных роликов, имеющих на рабочей поверхности острую насечку. Для получения дуги между электродами используют сварочные трансформаторы при работе на переменном токе или генераторы постоянного тока при работе на постоянном токе. Применение генераторов постоянного тока обеспечивает получение более стабильной дуги. Сжатый воздух (1 *м³/мин*) подается компрессором с давлением 20—60 *н/см²* (2—6 *кГ/см²*).

Ниже приведено содержание сферических частиц в различных фракциях никелевого порошка. Количество сферических частиц минимально в самых крупных и самых мелких фракциях.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Фракция порошка, *мм* . | 1—1,6 | 0,8—1 | 0,6—0,8 | 0,4—0,6 |
| Количество частиц, % . | 75 | 93 | 94 | 96 |
| Фракция порошка, *мм* . | 0,2—0,4 | 0,125—0,2 | 0,05—0,125 | <0,05 |
| Количество частиц, % . | 98 | 99 | 95 | 50 |

В табл. 2 показано изменение гранулометрического состава никелевого порошка в зависимости от давления воздуха. С повышением давления воздуха, как и при распылении меди, количество мелких фракций увеличивается.

Таблица 2

**Влияние давления воздуха на гранулометрический состав никелевого порошка**

| Давление воздуха, *н/см²* (*кГ/см²*) | Количество фракции (%) в зависимости от гранулометрического состава порошка, *мм* | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 1—2,5 | 0,8—1 | 0,6—0,8 | 0,4—0,6 | 0,3—0,4 | 0,2—0,3 | 0,1—0,2 | <0,1 |
| 20(2) | 3,2 | 13,6 | 16,2 | 10,4 | 20,2 | 8,4 | 8,3 | 19,7 |
| 30(3) | 0,2 | 3,3 | 7,9 | 10,0 | 25,7 | 12,1 | 13,9 | 26,0 |
| 40(4) | 0,1 | 0,7 | 3,2 | 4,6 | 20,2 | 14,3 | 17,0 | 39,9 |
| 50(5) | — | 0,1 | 0,3 | 0,5 | 6,3 | 9,4 | 18,3 | 65,1 |

Выпускаемый промышленностью распыленный оловянный порошок, в соответствии с ГОСТ 9723—61, должен содержать не менее 99,5% Sn и не более 0,02% Fe, 0,25% Pb, 0,03% Cu, 0,02% S, 0,05% Bi, 0,02% As, 0,05% Sb и 0,025% прокаленного остатка после обработки порошка соляной кислотой.

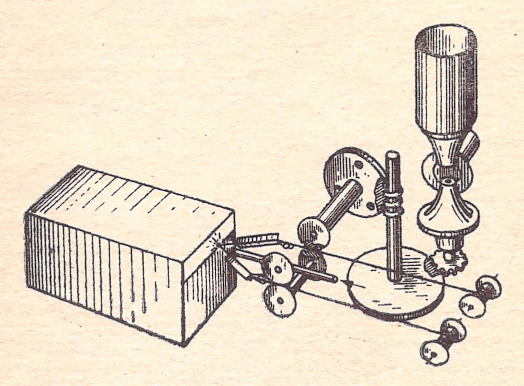


Рис. 4. Схема получения порошка со сферической формой частиц на электрометаллизационном аппарате

По гранулометрическому составу остаток порошка на сите 008 должен быть не более 0,5%, на сите 0071 не более 3,0%. Через сито 0045 должно проходить не менее 80% порошка.

## ДИССОЦИАЦИЯ КАРБОНИЛОВ

Карбонилами металлов называют химические соединения с группами CO. Известны карбонилы многих элементов (Fe, Ni, Co, Li, Mo, W, Mn и др.), среди которых наибольшее значение имеет получение карбонилов никеля и железа, осуществляемое в промышленных масштабах.

Впервые в ФРГ фирмой И. Г. Фарбениндустри был пущен завод по переработке медно-никелевого файнштейна по оригинальному технологическому процессу — «карбонилпроцесс высокого давления». Производительность завода в Оппау при использовании этого способа достигла 6000 *т* в год [6].

Этот способ основан на том, что из медно-никелевых штейнов (сплав сульфидов меди и никеля, полученный в результате так называемой плавки на штейн для отделения пустой породы) можно почти нацело извлечь никель в карбонильную фазу, если штейн обрабатывать окисью углерода под высоким давлением 20 $Мн/м^2$ (200 *ат*) и при температуре 200—250° С. Более эффективно применение в качестве исходного сырья файнштейна, полученного в результате продувки штейна в конвертере для уменьшения содержания железа и серы. Файнштейн имеет следующий состав: 38% Cu, 48% Ni, 10% S, 1% Fe, 0,3% Co. В колонну для синтеза загружают 18—20 *т* файнштейна в виде кусков размером 20—25 *мм*. Реакционный газ, содержащий 95% CO и 5% $H_2$, предварительно подогревают. Вначале файнштейн энергично взаимодействует с нагретой окисью углерода по реакции (1)

$$Ni + 4CO \rightleftarrows Ni(CO)_4. \qquad (1)$$

Ввиду экзотермичности реакции температура внутри колонны возрастает. Чтобы избежать нежелательного перегрева, который может привести к термическому разложению образующегося карбонила, синтез начинают при умеренном давлении 5—10 $Мн/м^2$ (50—100 *ат*).

Таблица 3

**Свойства никелевого карбонильного порошка**

| Тип порошка | Содержание примесей, % (не более) | | | | Насыпная масса, $г/см^3$ | Размер частиц, *мкм* | Угол естественного откоса, град. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | C | $O_2$ | S | Fe | | | |
| 100 | 0,15 | 0,1 | 0,0002 | 0,01 | 1,6—2,1 | 3—5 | 65 |
| 122 | 0,08 | 0,1 | 0,0002 | 0,01 | 1,9—2,5 | 4—7 | 60 |
| 128 | 0,05 | 0,1 | 0,0002 | 0,01 | 2,5—3,0 | 7—9 | 48 |
| 255 | 0,1 | 0,1 | 0,0002 | 0,01 | 0,45—0,6 | 2,6—3,4 | 72 |
| 287 | 0,1 | 0,1 | 0,0002 | 0,01 | 0,8—1,0 | 2,9—3,6 | 66 |

По мере обеднения штейна никелем и снижения скорости образования карбонила количество тепла, выделяющегося внутри колонны, становится недостаточным для поддержания температуры ~200° С. Тогда увеличивают давление окиси углерода и повышают его температуру. Синтез карбонила продолжается в течение 3—4 суток, при этом извлечение из штейна составляет около 95%.

Реакционный газ в колонну синтеза подают снизу. Проходя через файнштейн, газ постепенно обогащается парами образующегося карбонила. Затем он отводится в змеевик, охлаждаемый холодной водой, в котором происходит конденсация жидкого карбонила никеля. Из холодильника сырой карбонил никеля подается в сборник, где давление составляет ~0,5 $Мн/м^2$ (5 *ат*). Аппарат для разложения выполнен в виде полого обогреваемого сосуда, имеющего температуру 200—250° С. Карбонил никеля, попадая в аппарат, разлагается в нем на никель и окись углерода. Образование дисперсных частиц никеля вызывает протекание реакции разложения окиси углерода с выделением сажи, которая загрязняет получаемый порошок никеля.

При использовании в карбонильном процессе губки или стружки условия протекания процесса улучшаются, в частности ввиду создания значительно более низкого давления реакционного газа 4—5 $Мн/м^2$ (40—50 *ат*) и температуры ~100° С.

Наиболее широко в настоящее время поставлено производство никелевого карбонильного порошка на фирме «Интернейшн никель компани» в Канаде (Торонто). В зависимости от формы частиц получаемые порошки

Таблица 4

**Химический состав карбонильного никелевого порошка (ГОСТ 9722—61), % (не более)**

| Марка порошка | Ni + Co | Co | Fe | Cu | Mn | Pb | Si | Bi |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| ПНК-1 | 99,7 | 0,001 | 0,002 | 0,001 | 0,001 | 0,0003 | 0,0001 | 0,0003 |
| ПНК-2 | 99,5 | 0,001 | 0,01 | 0,003 | 0,001 | 0,001 | 0,003 | 0,0005 |

| Марка порошка | Zn | Cd | S | Sn | P | As | C | Mg | Sb |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| ПНК-1 | 0,001 | 0,0003 | 0,001 | 0,0003 | 0,001 | 0,001 | 0,3 | 0,001 | 0,0003 |
| ПНК-2 | 0,001 | 0,0005 | 0,003 | 0,0005 | 0,001 | 0,003 | 0,5 | 0,001 | 0,001 |

классифицируются на две группы: серии 100 с частицами сравнительно правильной формы и серии 200 с частицами вытянутой формы [7].

На базе порошков серии 200 освоено также получение порошков волокнистого строения, имеющих при обозначении индекс *x*.

В табл. 3 приведены основные свойства никелевого карбонильного порошка, выпускаемого в Канаде. Порошки всех марок отличаются низким содержанием примесей, особенно серы. Несколько более высокое содержание углерода и кислорода несущественно, так как в процессе спекания в защитной атмосфере спрессованных из карбонильного порошка изделий содержание этих примесей значительно уменьшается.

В табл. 4 приводятся требования ГОСТ 9722—61 к карбонильному никелевому порошку. По гранулометрическому составу порошок марок ПНК-1 и ПНК-2 должен содержать 80% частиц, имеющих величину от 1 до 20 *мкм*.

Насыпная масса порошка устанавливается соглашением сторон. Цвет порошка должен быть от светло-серого до темно-серого.

Особенностью карбонильного никелевого порошка является его высокая дисперсность и значительная поверхность. Например, для порошка с насыпной массой 1 *г/см*$^3$ величина удельной поверхности составляет 0,5—

0,6 *м²/г*, а размер частиц колеблется в пределах 1—10 *мкм*. Высокая дисперсность порошка обусловливает его специфические технологические свойства, в частности относительно низкую текучесть и прессуемость наряду с высокой спекаемостью.

Для улучшения прессуемости порошка в ряде случаев добавляют пластификаторы (спирт, бензин) в количестве 3—10%. В целях уменьшения активности порошка в процессе спекания применяют операцию отжига в защитной атмосфере при 200—300° С в зависимости от насыпной массы порошка. При этом размер частиц несколько увеличивается, что благоприятно сказывается как на улучшении текучести и уплотняемости, так и на уменьшении величины усадки при спекании.

## ВОССТАНОВЛЕНИЕ ОКИСЛОВ И СОЛЕЙ

Процесс восстановления широко используют для получения порошков тугоплавких металлов (вольфрама, молибдена, ниобия и хрома), тугоплавких соединений (карбидов, боридов, силицидов), нержавеющих сталей и сплавов и в меньшей степени при получении порошков меди и никеля.

*Вольфрам* (температура плавления 3410° С). В качестве сырья для получения порошка вольфрама применяют вольфрамовый ангидрид $WO_3$, являющийся продуктом разложения при нагревании вольфрамовой кислоты или паравольфрамата аммония [8]:

$$H_2WO_4 \rightarrow WO_3 + H_2O; \qquad (2)$$

$$5(NH_4)_2O \cdot 12WO_3 \cdot 11H_2O \rightarrow$$
$$\rightarrow 12WO_3 + 10NH_3 + 16H_2O. \qquad (3)$$

Восстановление вольфрамового ангидрида ведут чистым водородом. Применение углеродсодержащих восстановителей недопустимо ввиду возможности образования карбидов в процессе восстановления. При получении ковкого вольфрама вольфрамовый ангидрид должен быть высокой чистоты. Суммарное содержание примесей может составлять не более 0,05—0,1%.

Вследствие очень малых размеров частиц порошка вольфрамового ангидрида (<1 *мкм*) определение их величины и формы в производственных условиях затруд-

нительно, поэтому, как правило, ограничиваются контролем насыпной массы, величина которой колеблется от 2 *г/см*³ (для крупных порошков) до 0,4—0,8 *г/см*³ (для мелких порошков).

Суммарная реакция восстановления вольфрамового ангидрида (4) слагается из трех промежуточных реакций (5—7) соответственно для трех окислов вольфрама:

$$WO_3 + 3H_2 = W + 3H_2O; \qquad (4)$$

$$4WO_3 + H_2 = W_4O_{11} + H_2O; \qquad (5)$$

$$W_4O_{11} + 3H_2 = 4WO_2 + 3H_2O; \qquad (6)$$

$$WO_2 + 2H_2 = W + 2H_2O. \qquad (7)$$

Восстановление вольфрамового ангидрида ведут в горизонтальных муфельных печах путем проталкивания небольших лодочек с ангидридом по длине печи. Водород подают по принципу противотока. Температура вдоль трубы распределяется неравномерно, постепенно повышаясь в направлении продвижения лодочек. Благодаря этому лодочки с ангидридом, продвигаясь вдоль трубы, перемещаются в сторону более высоких температур и уменьшающихся концентраций паров воды. Указанные условия способствуют последовательному восстановлению окислов вольфрама в направлении

$$WO_3 \rightarrow W_4O_{11} \rightarrow WO_2 \rightarrow W,$$

поскольку прочность связи кислорода с вольфрамом увеличивается от высшего окисла к низшему.

Хотя повышение температуры сдвигает равновесие восстановительных реакций вправо, а также ускоряет процесс, тем не менее температуру более 800—850° С не применяют из-за увеличения размера частиц получаемого вольфрамового порошка. По мнению Г. А. Меерсона и А. Н. Зеликмана, получению крупных частиц вольфрамового порошка способствуют следующие факторы:

1. Высокая температура восстановления.
2. Быстрое повышение температуры по длине трубчатой печи.
3. Большая скорость продвижения лодочек с ангидридом по длине печи.
4. Большая высота слоя засыпки в лодочке.
5. Малая скорость тока водорода.
6. Высокая влажность водорода на входе в печь.

Таблица 5

**Влияние размера частиц порошка на плотность прессованных и спеченных брикетов**

| Смеси фракций порошков | Относительное количество каждой фракции, % | Плотность, % от теоретической | |
|---|---|---|---|
| | | прессованного брикета | спеченного брикета |
| С-40<br>С-5 | 72,25<br>50,50 | 70,0<br>64,7 | 91,5<br>94,2 |
| С-40<br>С-5<br>С-40, С-5 | 100<br>100<br>80,20 | 65,3<br>56,1<br>69,4 | 87,5<br>94,4<br>90,8 |
| С-40, С-5 | 90,10<br>70,30 | 67,8<br>68,4 | 89,4<br>89,3 |

Наряду с трубчатыми горизонтальными печами получили распространение печи с вращающейся наклонной трубой, имеющие более высокую производительность: 15—25 *кг* в сутки в зависимости от крупности частиц порошка.

Насыпная масса вольфрамового порошка, применяемого в производстве ковкого металла, колеблется в пределах 2,4—4,0 *г/см*$^3$ при размерах частиц 0,5—7 *мкм* (основная масса частиц имеет размер 2—4 *мкм*).

В производстве твердых сплавов применяют, как правило, мелкозернистые вольфрамовые порошки с частицами 0,5—3,0 *мкм* и насыпной массой 1—4 *г/см*$^3$.

В общем случае уменьшение размера частиц порошка приводит к более низкой плотности прессованного брикета и высокой плотности спеченной заготовки.

В табл. 5 показано влияние размера частиц вольфрамового порошка на плотность прессованных и спеченных брикетов [9].

При использовании грубого порошка (С-40) прессованные брикеты имеют высокую плотность, а при использовании мелкого порошка (С-5) плотность заготовок повышается после спекания. Путем подбора определенных фракций мелких и крупных порошков удается достичь сравнительно высоких значений плотности, что вызвано процессом заполнения промежутков между частицами крупного порошка частицами более мелких фракций.

*Молибден* (температура плавления 2625° С). Физико-химические основы и технология получения молибденового и вольфрамового порошков во многом аналогичны. Сырьем для восстановления служит молибденовый ангидрид ($MoO_3$), полученный прокаливанием парамолибдата аммония:

$$3(NH_4)_2O \cdot MoO_3 \cdot 4H_2O =$$
$$= 3MoO_3 + 6NH_3 + 7H_2O. \qquad (8)$$

Восстановление ангидрида протекает в две стадии:

$$MoO_3 + H_2 = MoO_2 + H_2O; \qquad (9)$$

$$MoO_2 + 2H_2 = Mo + 2H_2O. \qquad (10)$$

Первая стадия осуществляется при 450—650° С, вторая — при 650—950° С. Для полноты восстановления ангидрида на практике заканчивают процесс при 1000—1100° С, выделяя последнюю стадию восстановления в самостоятельный процесс, с применением высокотемпературных печей. Необходимо учитывать, что при стадийном восстановлении с учетом различия в насыпной массе $MoO_3$ (0,4—0,5 *г/см*³), $MoO_2$ (1—1,5 *г/см*³) и Mo ($\sim$ 2,5 *г/см*³) вместимость лодочек возрастает в процессе восстановления соответственно в 2 и 5 раз.

Как правило, порошок молибдена получается более мелким, чем порошок вольфрама, со средним размером частиц 0,5—2 *мкм*.

*Тантал* (температура плавления 2996° С). Получают его натриетермическим восстановлением фторотанталата калия $K_2TaF_7$ по следующей реакции:

$$K_2TaF_7 + 5Na = Ta + 5NaF + 2KF. \qquad (11)$$

Для связывания фтористого натрия и фтористого калия добавляют в шихту хлористый натрий. Фторотанталат и кусочки натрия послойно загружают в тигель. Для начала процесса обычно стенки тигля нагревают докрасна, чтобы в процессе самопроизвольного разогрева шихты, распространяющегося снизу вверх, происходило вытеснение воздуха из пор шихты.

В процессе восстановления при 800—850° С почти весь металлический натрий находится в парообразном состоянии, что обеспечивает высокую степень контакта между частицами.

После остывания шихты металлический тантал находится в виде частиц порошка размером 2—3 *мкм*, распределенных вместе с остатками неиспользованного восстановителя в солевом расплаве.

В результате гидрометаллургической обработки, ведущейся с применением холодной и горячей воды, а также соляной кислоты, происходит растворение солей и отдельных примесей. Танталовый порошок, остающийся после гидрометаллургической обработки, из-за большой удельной поверхности содержит до 2—5% $O_2$.

*Ниобий* (температура плавления 2468° С). При разделении тантала и ниобия при помощи плавиковой кислоты наряду с $K_2TaF_7$ образуется соединение ниобия в форме $K_2NbOF_5 \cdot H_2O$. Эта соль не пригодна для натриетермического восстановления из-за содержания в соли трудновосстановимых окислов ниобия.

Поэтому фтороксиниобат калия обрабатывается повторно плавиковой кислотой, в результате чего после кристаллизации образуется соль $K_2NbF_7$, пригодная для натриетермического восстановления.

*Никель.* Производство никелевого, а также медного и кобальтового порошков путем восстановления водных растворов водородом получило распространение сравнительно недавно. Тем не менее уже в настоящее время фирма «Шеррит Гордон» (Канада) выпускает ежегодно около 15000 *т* никелевого и 5000 *т* кобальтового порошка. Никелевый порошок получают в автоклавах при помощи водорода.

Механизм восстановления водных растворов водородом отличается от механизма восстановления твердых тел. Как указывают Биркин и Ричардсон, в этом случае необходимо вместо рассмотрения характера изменения величины свободной энергии пользоваться методом расчета электродных потенциалов [43]. Для того чтобы водород перешел в раствор, должна пройти его ионизация по реакции (12), в результате которой образуется свободный электрон

$$1/2\ H_2 = H^+ + e. \qquad (12)$$

Потенциал системы, в которой парциальное давление водорода $p_{H_2} = 1$ *ат* и активность иона водорода в растворе составляет 1,0 *моль/л* (pH=0), принят равным нулю. Следовательно, при $p_{H_2} > 1$ *ат* или pH>0 потенциал

реакции становится отрицательным. Его величина в вольтах выражается уравнением:

$$E_{H^+,\,1/2\,H_2} = -0{,}0591\,pH - 0{,}0296\lg p_{H_2}. \qquad (13)$$

Таким образом, чем выше в общем случае парциальное давление водорода и чем ниже концентрация водородных ионов в растворе, тем выше потенциал реакции, а следовательно, и выше восстановительная способность газа.

Восстановление иона металла идет по реакции

$$Me^+ + e = Me. \qquad (14)$$

Обратимый потенциал этой реакции $E_{Me^+,\,Me}$ выражается уравнением

$$E_{Me^+,\,Me} = E^0_{Me^+,Me} + \frac{RT}{F}\ln(Me^+), \qquad (15)$$

где $E^0_{Me^+,Me}$ — нормальный потенциал, *в*;
$R$ — универсальная газовая постоянная;
$T$ — температура, °К;
$F$ — постоянная Фарадея;
$(Me^+)$ — активность металлического иона в растворе, *моль/л*.

Чем выше концентрация иона металла в растворе, тем меньше величина потенциала его восстановления из раствора. Так, при концентрации ионов $Ni^{2+}$ 1,0 *моль/л* потенциал равен 0,25 *в*, при концентрации $10^{-3}$ *моль/л* 0,35 *в*.

В случае, когда потенциал реакции (12) окажется выше потенциала реакции (14), имеется термодинамическая вероятность протекания процесса восстановления данного металла водородом из водного раствора.

Для реакции (12) величина потенциала при $p_{H_2} = 1$ *ат* при изменении pH от 0 до 14 изменяется соответственно от 0 до 0,8 *в*, а при $p_{H_2} = 100$ *ат* — от 0,05 до 0,9 *в*.

Хотя термодинамически возможен процесс восстановления при 25° С, скорость реакции в этих условиях недостаточна, в связи с чем в реальных условиях процесс ведут при 180° С, несмотря на то, что реакция экзотермическая. Кроме того, для повышения скорости восстановления добавляют катализаторы в раствор аммиачного никеля, в частности сульфат железа, хлори-

ды платины или палладия, которые служат центрами кристаллизации для порошков никеля. Водород поступает в автоклав под давлением 20—40 *Мн/м²* (20—40 *ат*).

Порошок никеля, полученного восстановлением водного раствора водородом (по данным фирмы «Шеррит Гордон»), имеет следующий химический состав: 99,8% Ni, 0,1% Co, 0,008% Cu, 0,05% Fe, 0,02% S, 0,008% C. Его гранулометрический состав следующий:

| | | |
|---|---|---|
| Фракция, меш. | (—100)—(+150) | (—150)—(+200) |
| Количество, % | 0—1 | 1—4 |

| | | | |
|---|---|---|---|
| Фракции, меш . . . | (—200)—(+250) | (—250)—(+325) | (—325) |
| Количество, % . . | 5—15 | 35—55 | 40—60 |

*Хром* (температура плавления 1903° C). Получение изделий из компактного или металлокерамического хрома затруднительно, так как хром обладает низкой пластичностью и даже при незначительном содержании примесей не поддается обработке давлением (ковке или прокатке).

Как указывает А. Салли, почти все исследователи, занимавшиеся изучением свойств чистого хрома, подчеркивают его необыкновенную хрупкость при комнатной температуре [10]. Причины этой интересной особенности еще неясны, тем более, что рафинированный хром очень мягок; его можно пилить, точить, сверлить и строгать, но при растяжении или изгибе он разрушается подобно хрупкому материалу. Это ограничивает практическое использование хрома и сплавов на его основе, но сочетание таких благоприятных свойств хрома, как тугоплавкость, легкость (7,18 *г/см³*), окалиностойкость, привлекает к нему внимание многих исследователей.

Хромовый порошок получают методом восстановления при помощи гидрида кальция и магния.

При гидридно-кальциевом методе в качестве исходного сырья используют техническую окись хрома $Cr_2O_3$ (ГОСТ 2912—66), при магниетермическом — хлорид хрома $CrCl_3$:

$$Cr_2O_3 + 3CaH_2 = 3CaO + 3H_2 + 2Cr, \qquad (16)$$

$$2CrCl_3 + 3Mg = 2Cr + 3MgCl_2. \qquad (17)$$

Для отмывки порошка хрома от окиси кальция применяют гидрометаллургическую обработку, для отмыв-

Таблица 6

**Химический состав порошков**

| Марки порошков | Основные компоненты, % | | | | | | Примеси, % (не более) | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Fe | Cr | Ni | Mo | Ti | C | Fe | Ni | Ti | C | Si | Mn | S | P | Ca |
| ПХ17Н2-1 | Основа | 15—19 | 1,5—2,5 | — | — | 0,08—0,17 | — | — | 0,05 | — | 0,06 | 0,2 | 0,01 | 0,03 | 0,10 |
| ПХ17Н2-2 | То же | 15—19 | 1,5—2,5 | — | — | 0,08—0,17 | — | — | 0,10 | — | 0,10 | 0,35 | 0,03 | 0,04 | 0,20 |
| ПХ17Н2-3 | » | 15—19 | 1,5—2,5 | — | — | 0,08—0,17 | — | — | 0,20 | — | 0,20 | 0,5 | 0,05 | 0,05 | 0,30 |
| ПХ18Н15-1 | » | 16—20 | 12—16 | — | — | — | — | — | 0,05 | 0,04 | 0,06 | 0,2 | 0,015 | 0,03 | 0,10 |
| ПХ18Н15-2 | » | 16—20 | 12—16 | — | — | — | — | — | 0,10 | 0,07 | 0,10 | 0,35 | 0,03 | 0,04 | 0,20 |
| ПХ18Н15-3 | » | 16—20 | 12—16 | — | — | — | — | — | 0,20 | 0,12 | 0,20 | 0,5 | 0,05 | 0,05 | 0,30 |
| ПХ23Н18-1 | » | 21—25 | 16—20 | — | — | — | — | — | 0,05 | 0,04 | 0,06 | 0,2 | 0,015 | 0,03 | 0,10 |
| ПХ23Н18-2 | » | 21—25 | 16—20 | — | — | — | — | — | 0,10 | 0,07 | 0,10 | 0,35 | 0,03 | 0,04 | 0,20 |
| ПХ23Н18-3 | » | 21—25 | 16—20 | — | — | — | — | — | 0,20 | 0,12 | 0,20 | 0,5 | 0,05 | 0,05 | 0,30 |
| ПХ18Н9Т-1 | » | 16—20 | 7—10 | — | 0,5—0,8 | 0,05—0,12 | — | — | — | — | 0,06 | 0,2 | 0,01 | 0,03 | 0,10 |
| ПХ18Н9Т-2 | » | 16—20 | 7—10 | — | 0,5—0,8 | 0,05—0,12 | — | — | — | — | 0,10 | 0,35 | 0,03 | 0,04 | 0,20 |
| ПХ18Н9Т-3 | » | 16—20 | 7—10 | — | 0,5—0,8 | 0,05—0,12 | — | — | — | — | 0,20 | 0,5 | 0,05 | 0,05 | 0,30 |
| ПХ30-1 | » | 28—32 | — | — | — | — | — | 0,5 | 0,05 | 0,15 | 0,06 | 0,2 | 0,01 | 0,03 | 0,10 |
| ПХ30-2 | » | 28—32 | — | — | — | — | — | 0,5 | 0,10 | 0,30 | 0,10 | 0,35 | 0,03 | 0,04 | 0,20 |
| ПХ30-3 | » | 28—32 | — | — | — | — | — | 0,5 | 0,20 | 0,60 | 0,20 | 0,5 | 0,05 | 0,05 | 0,30 |
| ПХ18Н12Т-1 | » | 16—20 | 10—15 | 2,5—3,5 | 0,4—0,7 | 0,05—0,12 | — | — | — | — | 0,06 | 0,2 | 0,01 | 0,03 | 0,10 |
| ПХ18Н12Т-2 | » | 16—20 | 10—15 | 2,5—3,5 | 0,4—0,7 | 0,05—0,12 | — | — | — | — | 0,10 | 0,35 | 0,03 | 0,04 | 0,20 |
| ПХ18Н12Т-3 | » | 16—20 | 10—15 | 2,5—3,5 | 0,4—0,7 | 0,05—0,12 | — | — | — | — | 0,20 | 0,5 | 0,05 | 0,05 | 0,30 |
| ПХ20Н80-1 | — | 19—22 | Основа | — | — | — | 0,20 | — | 0,05 | 0,10 | 0,06 | 0,10 | 0,01 | — | 0,10 |
| ПХ20Н80-2 | — | 18—23 | То же | — | — | — | 0,30 | — | 0,10 | 0,15 | 0,10 | 0,10 | 0,02 | — | 0,20 |
| ПХ20Н80-3 | — | 18—23 | » | — | — | — | 0,50 | — | 0,20 | 0,15 | 0,20 | 0,20 | 0,025 | — | 0,30 |

Таблица 7

**Гранулометрический состав порошка, %**

| Порошок | Остаток на ситах | | |
|---|---|---|---|
| | 028 | 016 | 0056 |
| Крупный | 5 | Не просеивают | ≥75 |
| Средний | Без остатка | » » | 50—80 |
| Мелкий | Не просеивают | Без остатка | ≤50 |

*Продолжение табл. 7*

| Порошок | Проходит через сито | | |
|---|---|---|---|
| | 028 | 016 | 0056 |
| Крупный | ≥95 | Не просеивают | ≤20 |
| Средний | 100 | » » | 50—20 |
| Мелкий | Не просеивают | 100 | ≥50 |

ки от хлористого магния — вакуумную дистилляцию при 850° С.

Магниетермический хром отличается высокой чистотой — не менее 99,96% [11].

*Порошки нержавеющих сталей и сплавов.* Метод совместного восстановления окислов, в частности имеющих высокую термодинамическую активность, при помощи гидрида кальция разработан ЦНИИЧМ [12].

По этому методу на Ново-Тульском металлургическом заводе получают порошки нержавеющей стали различных марок. Химический и гранулометрический состав получаемых порошков, согласно ГОСТ 13084—67, должен соответствовать требованиям, указанным в табл. 6, 7. Насыпная масса порошка устанавливается в пределах 1,3—3,0 *г/см*³ для порошка всех марок. Более узкие пределы для порошка каждой марки определяются соглашением потребителя и поставщика.

Исходными материалами для получения порошков нержавеющей стали служат: порошки карбонильного железа, окиси хрома, никеля (электролитического) или закиси никеля, двуокиси титана. Для получения нержавеющей стали с низким содержанием углерода карбонильное железо предварительно отжигают в атмосфере водорода.

Гидрид кальция, полученный гидрированием металлического кальция при 400—500° С в течение 23—24 *ч*, представляет собой хрупкое вещество белого цвета, легко измельчаемое в порошок.

В табл. 8 приведен состав шихты для получения 1 *кг* порошка нержавеющей стали.

Процесс восстановления при 1175° С в течение 8 *ч* ведут в реторте из жаропрочной стали, помещенной в шахтную печь. Затем полученный спек охлаждают до комнатной температуры, подвергают гидрометаллургической обработке для удаления CaO (гашение водой, выщелачивание разбавленной соляной кислотой, промывка).

*Порошок тугоплавких соединений.* По мнению Ф. Айзенкольба, производство порошков и изделий из тугоплавких соединений — смежная с порошковой металлургией область [13]. Раньше этим занимались в основном химики-неорганики. В США тугоплавкие соединения относят к керамике. Действительно, бориды, нитриды, силициды, карбиды по своей природе ближе к керамическим материалам, чем металлическим порошкам. Тем не менее формальное сходство производственных процессов технологии тугоплавких соединений и технологии порошковой металлургии (перемешивание, прессование, спекание) привело к тому, что в последнее время технология тугоплавких соединений все больше ассоциируется с порошковой металлургией.

Тугоплавкие соединения используют из-за их высокой твердости, коррозионной стойкости, окалиностойкости, а также специфических электрических и магнитных свойств. В табл. 9 приведена стойкость тугоплавких соединений против окисления на воздухе. Как видно из табл. 9, для большинства из них температура интенсивного окисления составляет 1000° С и более [14].

Производство порошков тугоплавких соединений (карбидов титана и циркония, диборида титана), освоенное в полупромышленном масштабе в Институте проблем материаловедения АН УССР, базировалось на использовании графито-трубчатой печи (печи Таммана) с применением наиболее простых и экономичных методов, описанных в литературе [15]. Все процессы вели в атмосфере водорода.

Таблица 8

**Состав шихты (*кг*) для получения 1 *кг* порошка нержавеющей стали**

| Исходный материал | Порошки нержавеющей стали классов | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | ферритного | аустенитного | | | мартенситно-ферритного |
| | 2Х28 | 0Х18Н9 | 1Х18Н9Т | Х18Н15 | 1Х17Н2 |
| Порошок железа . . . . . . . . . | 0,7 | 0,72 | 0,715 | 0,67 | 0,81 |
| Порошок окиси хрома . . . . . . | 0,438 | 0,263 | 0,263 | 0,263 | 0,25 |
| Порошок никеля (закиси никеля) . . | — | 0,1 (0,13) | 0,1 (0,13) | 0,15 (0,19) | 0,02 (0,026) |
| Порошок двуокиси титана . . . . . | — | — | 0,008 | — | — |
| Порошок гидрида кальция . . . . | 0,6 | 0,6 | 0,6 | 0,6 | 0,6 |

Карбид титана получали восстановлением и карбидизацией двуокиси титана ламповой сажей по следующей реакции:

$$TiO_2 + 3C = TiC + 2CO. \quad (18)$$

Перед перемешиванием компонентов $TiO_2$ прокаливали при 800° С, а сажу — при 400° С. Перемешивание вели в стальной шаровой мельнице в течение 8—10 *ч*. Затем шихту протирали через сито 65 меш и набивали в графитовый патрон, который закрывали крышками с отверстиями для выхода газов.

Карбидизацию проводили при 1950—2000° С, постепенно продвигая патрон по длине печи. Выдержка в горячей зоне при температуре карбидизации составляла 8—10 *мин*, затем следовало охлаждение в холодильнике. В один патрон загружали 0,6—0,8 *кг* шихты, из которой получали 0,3—0,4 *кг* карбида титана (78,8—80,3% Ti; 18,6—20,5% $C_{общ}$; 0,18 ÷ 1,1% $C_{своб}$).

Получить чистый карбид титана с химическим составом, приближающимся к стехиометрическому, в печах Таммана трудно, поскольку в результате подсоса воздуха всегда образуется в небольших количествах TiN и TiO.

Таблица 9

**Стойкость тугоплавких соединений против окисления на воздухе**

| Металл | Температура интенсивного окисления, °С | | | |
|---|---|---|---|---|
| | карбида | нитрида | борида | силицида |
| Титан . . . . | 1000—1200 | 1000—1200 | 1100—1300 | 900—1100 |
| Цирконий . . . | 1100—1200 | 1000—1200 | 1000—1100 | 900—1100 |
| Ванадий . . . | 800—900 | 500—800 | 800—900 | 800—1000 |
| Ниобий . . . . | 900—1000 | 500—800 | 800—900 | 800—1000 |
| Тантал . . . . | 900—1000 | 500—800 | 800—900 | 900—1100 |
| Хром . . . . . | 1100—1200 | — | 1200—1300 | 1000—1200 |
| Молибден . . . | 500—800 | — | 1000—1100 | 1650—1700 |
| Бор . . . . . | 800—1000 | 900—1000 | — | 1000—1200 |
| Вольфрам . . . | 500—800 | — | 1000—1100 | 1500—1600 |

Шихту для карбида циркония подготавливали аналогично шихте для получения карбида титана. Патрон вводили в печь при температуре не более 500° С, после чего быстро повышали температуру до 2000° С и выдерживали патрон 40—60 *мин*. После этого патрон охлаждали в холодильнике. Выход карбида циркония из одного пат-

рона составил примерно 0,5 *кг*. Карбид циркония имел следующий состав: 88,5—89,2% Zr; 11—12% $C_{общ}$; 0,3—0,7% $C_{своб}$.

Шихту для получения диборида титана рассчитывали по реакции

$$2TiO_2 + B_4C + 3C = 2TiB_2 + 4CO. \qquad (19)$$

Шихта состояла из двуокиси титана, карбида бора, ламповой сажи и 3—7% борного ангидрида, применяемого для интенсификации реакции.

Патрон вводили в печь при 1800—1900° С, после прогрева следовала выдержка 20—30 *мин* и охлаждение. За одну садку получали 0,5—0,6 *кг* диборида титана (67,5—69% Ti; 28,7—30,4% B; 0,18—0,7% C).

Аналогично получали диборид хрома (65—66% Cr; 27,4—27,9% B; 0,24—0,6% C) и диборид циркония (79—80,8% Zr; 18,4—18,9% B; 0,24—0,7% C).

## ЭЛЕКТРОЛИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ И РАСПЛАВОВ СОЛЕЙ

Основным преимуществом электролитического метода получения порошков является высокая чистота продукта, достигаемая в результате рафинирования, сопровождающего в большинстве случаев процесс электролиза. Это обстоятельство часто играет решающую роль в выборе метода изготовления порошка. По сравнению с восстановленными или распыленными порошками электролитические порошки имеют более высокую стоимость из-за больших затрат электрической энергии.

Процесс получения электролитических порошков основан на разложении растворов металлических соединений при пропускании постоянного электрического тока. При этом на катоде происходит осаждение частиц металла. Источником ионов металла служит обычно анод, состоящий из металла, подвергаемого электролизу.

Однако в некоторых случаях используют нерастворимые аноды, а источником металлических ионов является только электролит.

Различают три вида катодных осадков, пригодных для получения металлических порошков [16]:

1. Твердые крупные осадки в виде плотных слоев, чешуек или кристаллов, подвергающихся впоследствии размолу.

2. Губчатые мягкие осадки, легко поддающиеся растиранию.

3. Рыхлые (черные) осадки из высокодисперсного порошка.

Твердые осадки получаются в результате повышенной концентрации ионов водорода и низкой концентрации ионов металла в электролите, введении в раствор специальных добавок типа аммиака, глицерина и др.

Получение твердых осадков сопровождается, как правило, насыщением металла водородом, что повышает его хрупкость и способствует дроблению и размолу.

Губчатые осадки получаются в условиях более низкой плотности тока при электролизе таких металлов, как цинк, кадмий, олово, свинец и сурьма.

Рыхлые осадки, не нуждающиеся в дополнительной обработке для перевода в порошкообразное состояние, наиболее пригодны для получения металлических порошков. Для их изготовления требуется большая плотность тока.

Предельная величина плотности тока, при которой происходит выделение только плотных осадков, определяется по формуле

$$i = 0{,}2\,kC, \qquad (20)$$

где $i$ — плотность тока, *а/см*$^2$;
$C$ — концентрация электролита, *моль/л*;
$k$ — константа, определяемая для различных растворов в пределах 0,5—0,9.

Образование рыхлых осадков в общем случае происходит при условии $i \geqslant kC$.

Для получения мелких электролитических порошков обычно необходимы большие плотности тока, так как при этом на поверхности катода создается большее число центров кристаллизации. При этом важное значение имеет своевременное удаление с катода образовавшегося осадка, так как в противном случае увеличение поверхности катода приводит к уменьшению плотности тока и, следовательно, увеличению размера частиц. Характерной формой частиц для электролитических порошков является дендритная.

Проводятся также работы по получению методом электролиза порошков сплавов, в частности Fe—Ni, Cu—Zn, Cu—Ni и др. В этом случае в качестве материа-

ла анода применяют литой сплав или делают анод составным.

*Медь.* Изготовление медного порошка методом электролиза получило широкое распространение. В качестве материала анода применяют высококачественную рафинированную медь марки М0 или М1. Электролит имеет температуру 45—60° С и содержит 25—60 *г/л* медного купороса и 100—200 *г/л* серной кислоты. Напряжение на ваннах составляет 1,5—3,0 *в*, а плотность тока 1000—2000 $а/м^2$ [17].

По мере растворения анодов через определенный промежуток времени их заменяют новыми, а анодные остатки промывают и отправляют на переплав.

Образующийся на катодах осадок медного порошка удаляют вручную или автоматически через 20—30 *мин* работы. Необходимое перемешивание электролита достигается его циркуляцией со скоростью 10—35 *л/мин*. Вода, добавляемая в электролит, должна быть отфильтрована и подвергнута химической очистке при содержании в ней хлоридов $>12$ *мг/л*, так как содержание хлора вызывает увеличение дендритности порошка и снижение насыпной массы.

Выгруженный из ванны порошок отмывают горячей водой от электролита и стабилизируют мыльным раствором для предохранения от окисления. Мыльный раствор готовится из расчета 0,4 *кг* мыла на 1 $м^3$ воды. После стабилизации и промывки порошок сушат сначала путем пропускания сжатого воздуха, а затем в электрических сушильных печах. Для измельчения отдельных комочков порошка, а также для повышения его насыпной массы порошок после сушки размалывают в шаровой мельнице в течение ~30 *мин*.

Полученный таким образом порошок по ГОСТ 4960—49 должен удовлетворять следующим требованиям:

1. Цвет розовый (бледно-розовый).

2. Химический состав: $\geqslant 99,5\%$ Cu; примесей (не более) 0,02% Fe, 0,05% Pb, 0,005% As, 0,01% Sb; 0,01% сернокислых соединений в пересчете на $SO_4$; 0,05% $H_2O$; 0,05% прокаленного остатка после обработки азотной кислотой.

3. Порошок должен проходить через сито 01 полностью, остаток на сите 0063 не должен превышать 10%

для порошков марки ПМ и ПМ0 и 0,5% для марки ПМ2. Порошок марок ПМ иПМ0 должен проходить через сито 004 на 65—80%, порошок марки ПМ2 — на 85—90%.

4. Насыпная масса устанавливается по соглашению заказчика и поставщика в пределах 1,25—1,75 *г/см*³.

*Серебро.* Порошок серебра получают электролизом раствора азотнокислого серебра. Используют электролит состава 10—15 *г/л* $HNO_3$ и 40 *г/л* $AgNO_3$ с температурой 35—45° С. Плотность тока составляет 1400—1500 *а/м*², напряжение 2,0—2,8 *в*. Материалом анода служит прокатанное серебро, материалом катода — алюминий.

В соответствии с ГОСТ 9724—61, серебряный порошок марок ПС1 и ПС2 должен удовлетворять следующим требованиям: $\geqslant$99,9% Ag; $\leqslant$0,02% Cu; 0,04% (Fe+ +Bi+Pb+Sb+Al); 0,08% $H_2O$; 0,001% $NO_3$ и 0,005% $SO_4$. По гранулометрическому составу остаток на сите 0056 для порошка марки ПС1 $\leqslant$3,0%, для порошка марки ПС2 остаток на сите 016 $\leqslant$4,0%.

Величина насыпной массы устанавливается по соглашению сторон. Цвет порошка должен быть серовато-белым, характерным для серебра.

*Никель.* Порошок никеля, полученный электролизом, отличается более высокими по сравнению с карбонильным порошком технологичскими свойствами, в частности текучестью и прессуемостью. Это вызвано тем, что частицы электролитического порошка имеют, как правило, более крупные размеры и более развитую поверхность, обеспечивающую хорошее сцепление между ними в процессе прессования даже при небольших давлениях. Усадка изделий, спрессованных из электролитического порошка, меньше, чем изделий из карбонильного порошка, что позволяет получать металлокерамические детали более сложной формы и более высокого класса точности.

В соответствии с ГОСТ 9792—61, никелевый электролитический порошок марки ПНЭ содержит $\geqslant$99,5% Ni+Co; $\geqslant$91,1% Ni; $\leqslant$0,5% Co; 0,02% C; 0,1% $O_2$; 0,08% Cu; 0,2% Fe; 0,03% Si; 0,2% $H_2O$.

По гранулометрическому составу электролитический порошок распределяется следующим образом: 30% его проходит через сетку 0045, 70% — через сетку 0071. Допускается остаток на сите 0071 не более 4%. Насыпная масса порошка устанавливается по соглашению сторон.

Получают никелевый порошок путем электролиза

Таблица 10

**Зависимость выхода по току от катодной плотности тока и концентрации $Ni^{+2}$**

| Концентрация $Ni^{+2}$, *г/л* | Выход по току (%) при разных величинах катодной плотности тока, *а/дм²* | | |
|---|---|---|---|
| | 25 | 50 | 75 |
| 2 | 27,8 | 28,2 | 21,1 |
| 4 | 31,3 | 33,2 | 33,2 |
| 6 | 47,7 | 45,2 | 42,4 |
| 8 | — | — | 50,8 |

аммиачных растворов сернокислого никеля. Концентрация сульфата аммония 75—80 *г/л*; электролит подкисляется серной кислотой 2—3 *г/л*. Ионы аммония в растворе электролита служат комплексообразователями, связывающими ионы никеля в комплексный ион $Ni(NH_3)_2^{+2}$.

Это позволяет устранить явление гидролиза никеля у катода в условиях интенсивного выделения водорода и значительного повышения pH раствора.

Обычно в электролит добавляют хлористый натрий и хлористый аммоний. Появление ионов хлора способствует депассивированию никелевого анода, кроме того, хлористый натрий повышает проводимость раствора.

В процессе электролиза в производственных условиях применяют растворимые аноды, отлитые из несортового никеля. Катодами служат пустотелые коробки из меди или нержавеющей стали, охлаждаемые водой. Для улавливания порошка, осыпающегося с катода, применяют диафрагмы, представляющие собой деревянные рамки, обтянутые специальной тканью. Процесс ведут при температуре 35—50° С, плотности тока 1000—3000 *а/м²* и напряжении 10—15 *в*. К. Аппельт и М. Пашкевич исследовали зависимость некоторых параметров процесса получения электролитического порошка никеля от условий электролиза [42].

Применялась электролизная ванна емкостью 4,8 *л*, в центре которой были расположены катоды, представляющие собой стальные трубки с активной поверхностью 13,5; 20 и 40 *см²*. Аноды выполняли из графита, заполненного гранулированным никелем. Пространство между электродами (~ 50 *мм*) заполняли пористой диафраг-

мой, предохранявшей катод от загрязнения со стороны анода. Применялся электролит следующего состава, *г/л*: 2—8% $Ni^{+2}$ в виде $NiSO_4 \cdot 7H_2O$; 20% $NH_4Cl$; 10% $NaCl$; pH раствора составлял 5,5.

В табл. 10 показана зависимость выхода по току (отношение количества электричества, теоретически необходимого для осаждения получаемого количества никеля, к фактически затраченному количеству электричества) от катодной плотности тока и концентрации $Ni^{+2}$ (температура процесса 40° С).

В табл. 11 показана зависимость выхода по току от температуры и плотности тока.

Таблица 11

**Зависимость выхода по току от температуры процесса и плотности тока при концентрации $Ni^{+2}$ 2 *г/л***

| Температура, °C | Выход по току (%) при разных величинах катодной плотности тока, *а/дм*$^2$ | | |
|---|---|---|---|
| | 25 | 50 | 75 |
| 25 | 21,0 | 17,5 | 13,8 |
| 30 | 21,2 | 21,7 | 17,5 |
| 40 | 27,6 | 28,2 | 21,0 |
| 50 | 25,0 | 28,2 | 19,4 |

Таким образом, выход по току зависит от плотности тока, температуры электролита и концентрации иона $Ni^{+2}$ в растворе. Те же параметры влияют и на насыпную массу получаемого порошка и, в конечном итоге, на размер частиц.

В табл. 12 показано влияние концентрации $Ni^{+2}$ и плотности тока на насыпную массу, а в табл. 13 — влияние плотности тока и температуры электролита.

Таким образом, с повышением плотности тока величина насыпной массы уменьшается, с повышением концентрации раствора увеличивается; влияние температуры сказывается незначительно.

Аналогично размер частиц порошка с ростом плотности тока уменьшается, а с увеличением концентрации раствора увеличивается. При концентрации раствора 2 *г/л* размер частиц максимальной фракции порошка снижается с 13 до 7 *мкм* при повышении плотности тока

Таблица 12

**Зависимость насыпной массы порошка от концентрации $Ni^{+2}$ и плотности тока при pH=5,0 и $t$=40° C**

| Концентрация иона $Ni^{+2}$, *г/л* | Насыпная масса (*г/см*³) при разных величинах катодной плотности тока, *а/дм*² | | |
|---|---|---|---|
| | 25 | 50 | 75 |
| 2 | 0,75 | 0,68 | 0,60 |
| 4 | 1,03 | 0,90 | 0,89 |
| 6 | 1,33 | 1,13 | 1,05 |
| 8 | — | — | 1,25 |

Таблица 13

**Зависимость насыпной массы порошка от температуры электролита и плотности тока (концентрация $Ni^{+2}$ 2 *г/л*; pH=5,0)**

| Температура, °С | Насыпная масса (*г/см*³) при разных величинах катодной плотности тока, *а/дм* | | |
|---|---|---|---|
| | 25 | 50 | 75 |
| 25 | 0,84 | 0,71 | 0,57 |
| 30 | 0,73 | 0,75 | 0,64 |
| 40 | 0,75 | 0,68 | 0,60 |
| 50 | 0,82 | 0,7 | 0,54 |

от 25 до 75 *а/дм*²; при концентрации раствора 6 *г/л* — соответственно от 25 до 10 *мкм*.

Таким образом, для получения порошка необходимой крупности задаются определенными параметрами электролиза, которые поддерживаются в процессе работ с помощью регулировки напряжения на ваннах, расхода охлаждающей воды на катодах и кислотности электролита.

*Кобальт*. Химический состав кобальтового порошка, полученного электролизом сернокислых солей, приведен в табл. 14.

Содержание влаги в порошке не должно превышать 0,15%.

По гранулометрическому составу через сито 0045 должно проходить $\geqslant$30% порошка; остаток на сите 0071 не должен превышать 4%. Насыпная масса порошка устанавливается по соглашению сторон.

Таблица 14

**Химический состав кобальтового порошка по ГОСТ 9721—61, %**

| Марка порошка | Co | Ni | Cu | Fe | Si | C | $O_2$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| ПК-1 | ⩾99,2 | ⩽0,4 | 0,05 | 0,2 | 0,03 | 0,02 | 0,1 |
| ПК-2 | ⩾98,2 | ⩽1,0 | 0,1 | 0,5 | 0,05 | 0,05 | 0,1 |

*Тантал.* Распространенным методом получения танталового порошка является электролиз расплавленного фторотанталата калия.

При определении состава электролита, в особенности содержащего фториды, необходимо учитывать возможность появления так называемого «анодного эффекта», осложняющего процесс электролиза и делающего невозможным его нормальное течение. Анодным эффектом при электролизе расплавленных солей называется явление резкого возрастания напряжения с одновременным падением силы тока и появлением характерных искровых разрядов на аноде. При этом электролит оказывается отделенным от поверхности анода прослойкой выделяющегося на аноде газа, т. е. наблюдается ухудшение смачиваемости анода электролитом. Устранение анодного эффекта достигается введением в электролит избытка хлоридов щелочных металлов или, что более эффективно, введением окислов, растворимых в электролите (например, пятиокиси тантала).

Г. А. Меерсон и А. Н. Зеликман приводят следующий состав электролита, достаточно жидкотекучего при 750° С: 8,5% $Ta_2O_5$; 8,5% $K_2TaF_7$; 60% KCl; 23% KF. Электролит такого состава может разлагаться в процессе электролиза с выделением на катоде тантала или калия, а на аноде кислорода, хлора или фтора.

В связи с тем, что наименьшей химической прочностью обладает пятиокись тантала, а также в связи с прохождением процесса деполяризации графитового анода (связывание выделяющегося кислорода углеродом) создаются условия электролиза, при которых на катоде выделяется тантал, а на аноде — кислород. Условия электролиза тантала напоминают электролиз алюминия из раствора глинозема $Al_2O_3$ в расплавленном криолите

$Na_3AlF_5$ с той лишь разницей, что алюминий осаждается в расплавленном состоянии из-за низкой температуры плавления, а тантал — в порошкообразном.

После отмывки от электролита порошок тантала содержит 0,1—0,2% $O_2$; 0,01% F; 0,03—0,1% C; 0,03—0,1% Fe; 0,002% Mn и 99,8—99,9% Ta. Электролитический порошок тантала имеет более грубые частицы, чем натриетермический порошок.

*Хром.* При получении электролитического хрома применяют электролит, содержащий хромовый ангидрид ($CrO_3$), серную кислоту, сернокислый алюминий, сернокислый натрий, известняк.

Хром осаждается на катоде в виде чешуек, загрязненных, как правило, примесями кислорода и водорода. В зависимости от условий электролиза (плотности тока, температуры) количество этих примесей колеблется в следующих пределах: 0,1—0,8% $O_2$ и 0,02—0,1% $H_2$.

Как правило, электролитический хром подвергается в дальнейшем рафинированию при температуре до 1500° C в атмосфере хорошо осушенного водорода. После этого чешуйки хрома становятся достаточно пластичными. Естественно, что при получении порошка хрома операции низкотемпературного рафинирования должен предшествовать размол чешуек электролитического хрома.

*Титан.* На Днепровском титано-магниевом заводе электролизом отходов титановой губки получают титановый порошок следующих марок: ПТЭР-1 фракции 0,08—0,04 *мм*; ПТЭР-2 фракции 0,13—0,08 *мм*, ПТЭР-3 фракции 0,05—0,18 *мм*. Указанный порошок благодаря высокой чистоте и пластичности (155 *HB*) может успешно применяться для получения металлокерамических деталей (статоров, дисков лопастных насосов, крышек, фланцев и т. п.), фильтров для фильтрации агрессивных жидкостей и газов, а также для изготовления сварочных электродов путем экструзии.

## ГЛАВА 2

## ПРИМЕНЕНИЕ ПОРОШКОВ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ

В отличие от железного порошка, который в ряде случаев применяется без предварительного формования в состоянии свободной насыпки (газокислородная резка)

или в качестве обмазочного материала (при получении электродов), порошки цветных металлов применяют только для получения металлокерамических изделий.

Несмотря на разнообразные области применения этих порошков, технологический процесс их использования должен обязательно предусматривать проведение операций формования путем прессования, прокатки или шликерного литья и последующего спекания. В зависимости от назначения изделий порошки цветных металлов могут применяться как в качестве основного компонента (антифрикционные и фрикционные детали, защитные материалы и т. п.), так и в качестве легирующих добавок сложных композиций на основе железа (плотные детали конструкционного назначения, магнитные материалы).

## АНТИФРИКЦИОННЫЕ МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКИЕ ДЕТАЛИ

Пористые подшипники являются наиболее распространенной продукцией металлокерамического производства. Можно считать, что моментом зарождения промышленности порошковой металлургии явился выпуск первой партии самосмазывающихся втулок в 1921 г.

Практически все большие предприятия, в той или иной степени связанные с металлокерамикой, начинали с освоения производства самосмазывающихся втулок.

По мнению Джонса [18], на получение подшипников расходуется больше металлических порошков, нежели на остальные виды металлокерамических деталей. В 1961 г., по имеющимся данным, выпуск пористых подшипников за рубежом оценивался примерно в 10 млн. штук в день [19].

Металлокерамические подшипники отличаются от литых пористостью (это позволяет пропитывать их маслом с получением так называемого эффекта «самосмазываемости»), различными неметаллическими добавками (графит, пластмасса), значительно уменьшающими коэффициент трения и износ трущейся пары, а также отсутствием или значительным сокращением механической обработки.

В настоящее время существует большое количество различных видов антифрикционных металлокерамических материалов на железной и медной основе. Выбор

материала для изготовления подшипника зависит от многих причин, однако в первую очередь от наличия смазки. Существуют два механизма смазки подшипников: гидродинамический и поверхностно-пленочный. В первом, наиболее благоприятном, случае масло под давлением подают в узел трения, что значительно ослабляет действие нагрузки на поверхность подшипника. Во втором случае смазка осуществляется за счет поверхностной пленки, образующейся в результате поступления масла из пор подшипника.

Таким образом, при наличии устойчивой масляной пленки между валом и подшипником природа материала подшипника почти не влияет на коэффициент трения. Однако, учитывая возможность прекращения подачи смазки или ее недостаток, необходимо использовать металлокерамические материалы с низким коэффициентом трения, что значительно уменьшает степень износа и возможность «задиров» трущейся пары. Наряду с этим материал подшипника должен обладать известной прочностью во избежание поломок и повреждений в процессе работы.

Исходя из этого, редко применяют антифрикционный материал однофазного типа. Преимущественно этот материал состоит из двух или более фаз, одна из которых характеризуется более высокой прочностью (твердая фаза), а другая — высокой антифрикционной способностью (мягкая фаза).

По классификации, принятой в ФРГ, применяются следующие типы материалов для подшипников с пористостью $\geqslant 18\%$: на железной основе — Sint-B00 ($<0,3\%$ C; $<1\%$ Cu); Sint-B10 ($<0,3\%$ C; 1—5% Cu); Sint-B11 (0,4—1,0% C; 1—5% Cu); Sint-B20 ($<0,3\%$ C, $>5\%$ Cu); Sint-B21 (0,4—1% C, $>5\%$ Cu); на медной основе — Sint-B50 (9—11% Sn); Sint-B51 (0,2—2% C).

Допустимые нагрузки при скорости 1 *м/сек* для материала Sint-B50 составляют 4,5 *Мн/м*$^2$ (45 *кГ/см*$^2$), для Sint-B20 — 3,2 *Мн/м*$^2$ (32 *кГ/см*$^2$), для Sint-B00 — 2,5 *Мн/м*$^2$ (25 *кГ/см*$^2$). При скорости 4 *м/сек* нагрузка соответственно уменьшается до 2 *Мн/м*$^2$ (20 *кГ/см*$^2$), 0,8 *Мн/м*$^2$ (8 *кГ/см*$^2$) и 0,1 *Мн/м*$^2$ (1 *кГ/см*$^2$).

Эффект самосмазываемости может сохраняться в подшипнике, пропитанном маслом, без подвода смазки извне в течение 3000—5000 *ч*.

Таблица 15

**Состав и свойства подшипников, применяемых в Японии**

| Содержание, % | | | | | Количество примесей, % не более | Предел прочности при сжатии (не менее), *Мн/м²* (*кГ/мм²*) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Cu | Fe | Sn | Pb | Zn | | |
| Основа | — | 8—11 | — | — | 0,5 | 150(15) |
| » | — | 11 | 3 | 5 | 0,5 | 150(15) |
| — | Основа | — | — | — | 3 | 200(20) |
| — | » | — | 3—15 | — | 3 | 200(20) |
| 3—25 | » | — | — | — | 3 | 280(28) |

Примечание. Содержание масла составляет ⩾18% (объемн.), содержание углерода — 3%.

Английская фирма «Боунд Брук Лимитед» выпускает бронзовые подшипники марки 63-Q (пористость 28%), 72-Q (19,5%), 80-QH (10%) и латунные марки 75-BS (15%).

В табл. 15 приведены характеристики подшипников на железной и медной основе, применяемых в Японии.

В ГДР на заводе в г. Галле в 1960 г. начато производство бронзовых подшипников. Подшипники имеют пористость до 25%. При рабочей температуре до 180° С подшипники пропитывают маслом, при более высокой температуре применяют твердые органические или неорганические смазки типа дисульфида молибдена. Характерно, что 95% всех подшипников изготовляют путем калибровки с посадочными размерами, т. е. не требуется дополнительной обработки резанием.

Широкое распространение получил в настоящее время за рубежом металлопластмассовый антифрикционный материал типа DU, представляющий собой комбинацию из стали, бронзового спеченного порошка и фторопласта с мелкодисперсным свинцом. Материал может работать без смазки в интервале от —200 до +280° С и имеет коэффициент трения в зависимости от условий работы 0,04—0,18.

НИИТавтопром совместно с ВНИИЛТЕКМАШ и Климовским машиностроительным заводом разработали технологию изготовления металлопластмассового лен-

точного материала, близкого по строению к материалу DU [20].

В качестве подложки используют стальную малоуглеродистую ленту, на предварительно омедненную поверхность которой наносят сферический порошок бронзы Бр 010 с размером частиц 0,063—0,15 *мм*. Порошок наносят методом свободной насыпки слоем толщиной 0,35—0,40 *мм*; спекается он в восстановительной среде при 890° С в течение 1 *ч*.

Далее поры полученного металлокерамического слоя заполняют фторопластовой пастой, содержащей 25% (объемн.) мелкодисперсного дисульфида молибдена.

Паста вдавливается валками в глубину слоя с получением тонкой пленки на поверхности материала.

Фторопластовую пасту сушат и спекают при 370° С, после чего ленту калибруют в валках для получения качественного антифрикционного слоя необходимой толщины. Свертные втулки из металлопластмассовой ленты изготовляли по следующей технологической схеме: отрезка заготовок, предварительная гибка, окончательная гибка, калибровка.

Применение антифрикционных деталей из металлопластмассовой ленты примерно вдвое увеличивает их долговечность, дает возможность освободиться от смазки и тем самым значительно упрощает обслуживание машин при эксплуатации.

## ПЛОТНЫЕ МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКИЕ ДЕТАЛИ КОНСТРУКЦИОННОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Распространенный термин «конструкционные изделия» применительно к металлокерамическим деталям не совсем точно характеризует особенности получения деталей этого класса. Детали конструкционного назначения с пористостью 20 или 5% не могут быть получены однотипным технологическим процессом, так как получение плотных металлокерамических деталей с пористостью 5—10% требует применения сложного технологического процесса. В связи с этим представляется более правильным характеризовать металлокерамические детали высокой плотности, составляющие большинство конструкционных деталей, как плотные металлокерамические детали конструкционного назначения. Следует от-

метить, что классификация металлокерамических деталей машиностроительного назначения по величине пористости применяется в ряде стран, в частности в ФРГ.

По сравнению с производством пористых деталей получение плотных деталей машин методом порошковой металлургии не получало до последнего времени широкого распространения. Это в значительной степени объяснялось чисто технологическими трудностями получения этих изделий, в частности необходимостью введения дополнительных операций повторного прессования и повторного спекания, выполняемых при более напряженных режимах (более высоких давлениях прессования и температуре спекания).

Вместе с тем массовое внедрение металлокерамических деталей в машиностроение требовало получения изделий, по механическим свойствам не уступавшим (или уступавшим незначительно) свойствам аналогичных изделий из литого металла.

Таким образом, в настоящее время промышленное получение плотных и прочных металлокерамических изделий является одной из важнейших задач, успешно решаемых специалистами по порошковой металлургии.

Существует несколько способов решения этой задачи. Один из них — повторное прессование и повторное спекание, как указывалось выше, очень трудоемкий и поэтому мало перспективный способ. Другой, связанный с повышением давлений первого прессования, ограничен возможностями инструмента, в связи с чем давление около 800 $Мн/м^2$ (8000 $кГ/см^2$) уже является практически предельным. Кроме того, анализ уравнения прессования, предложенного М. Ю. Бальшиным для средних и высоких давлений:

$$p\beta^m = \text{const}, \tag{21}$$

где $p$ — давление прессования;
$\beta$ — относительный объем (отношение объема прессованного брикета к объему компактного металла),

показывает, что при увеличении давления прессования, например, в два раза относительный объем будет уменьшаться только в $\sqrt[m]{2}$. Таким образом, и этот способ не может быть признан эффективным.

Пропитка пористых деталей медью или сплавами на ее основе не получила широкого распространения из-за высокого расхода меди в процессе пропитки, трудности получения однородной плотности и неудовлетворительного качества поверхности.

Значительно больший интерес представляет при решении этой проблемы способ, получивший в последнее время широкое распространение за рубежом (Швеция, США). В основе этого способа лежит применение порошков высокой прессуемости (для увеличения плотности) и порошков, легированных цветными металлами (для повышения механических свойств). Благодаря этому предполагается в ближайшие два года долю деталей высокой плотности в общем объеме металлокерамических деталей увеличить с 6—10 до 25—35% [21].

При легировании металлокерамических деталей на основе железа наиболее широко применяют порошки меди и никеля. При этом эффект легирования может быть достигнут не только путем перемешивания соответствующих порошков и последующей диффузии их в процессе спекания, но также и в результате применения предварительно легированных порошков типа «анколой».

Порошок марки «анколой са» содержит 1,5% Cu; 1,75% Ni; 0,5% Mo, его насыпная масса составляет 2,6 *г/см*³. Медь и никель добавляют для повышения прочности детали. Учитывая, что в процессе спекания медь способствует увеличению размеров, а никель — уменьшению (усадке), суммарное изменение размеров деталей из порошка «анколой» будет незначительным, что очень важно для получения деталей с точными размерами.

Молибден добавляют для повышения прокаливаемости деталей. Полученные из «анколоя са» с добавлением 0,6% C и 0,8% стеарата цинка детали имели следующие свойства при давлении прессования, равном 600 *Мн/м*² (6 *Т/см*²), температуре спекания 1120° C в течение 1 *ч*, температуре закалки 840°C и температуре отпуска 175°C:

| | |
|---|---|
| Плотность после спекания, *г/см*³ | 7,0 |
| Предел прочности после спекания, *Мн/м*² (*кГ/мм*²) | 520(52) |
| Удлинение, % | 2 |
| Предел прочности после закалки с отпуском, *Мн/м*² (*кГ/мм*²) | 920(92) |

Таблица 16

**Химический состав порошков нержавеющей стали, %**

| Марка порошка | C | Mn | Si | Cr | Ni | Mo | Nb |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 304 L | 0,03 | 0,06 | 0,65 | 18,9 | 10,5 | 0,02 | Сл. |
| 316 L | 0,04 | 0,07 | 0,74 | 18,3 | 13,2 | 2,23 | Сл. |
| 347 L | 0,02 | 0,09 | 0,87 | 17,8 | 13,4 | 0,07 | 0,40 |
| 410 L | 0,13 | 0,15 | 0,69 | 12,8 | 5,3 | 0,02 | Сл. |

При изготовлении конструкционных деталей с высоким содержанием хрома применяют порошки нержавеющей стали, полученные распылением инертным газом. Ф. Кларк приводит химический состав порошков нержавеющих сталей различных марок, получаемых в США (табл. 16), и свойства изделий из этих порошков, спеченных при 1150° С в атмосфере диссоциированного аммиака (табл. 17) [22].

Таблица 17

**Свойства изделий из порошков нержавеющей стали**

| Марка порошка | Давление прессования, *Мн/м*$^2$ (*Т/см*$^2$) | Линейная усадка, % | Плотность после спекания *г/см*$^3$ | Предел прочности при изгибе, *Мн/м*$^2$ (*кГ/мм*$^2$) | Предел прочности при растяжении, *Мн/м*$^2$ (*кГ/мм*$^2$) | Удлинение, % |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 304 L | 465 (4,65) | 0,42 | 6,2 | 498(49,8) | 412(41,2) | 2 |
| 304 L | 775 (7,75) | 0,38 | 6,78 | 779(77,9) | 509(50,9) | 2 |
| 316 L | 465 (4,65) | 0,51 | 6,43 | 655(65,5) | 402(40,2) | 5 |
| 316 L | 775 (7,75) | 0,40 | 6,95 | 910(91,0) | 536(53,6) | 7 |
| 347 L | 465 (4,65) | 0,25 | 6,25 | 590(59,0) | 310(31,0) | 3 |
| 347 L | 775 (7,75) | 0,20 | 6,79 | 794(79,4) | 394(39,4) | 2 |
| 410 L | 465 (4,65) | 0,43 | 6,19 | 650(65,0) | 367(36,7) | 1 |
| 410 L | 775 (7,75) | 0,30 | 6,61 | 1013(101,3) | 687(68,7) | 1 |

Он приводит также свойства брикетов из порошка титана, содержащего 0,16% $O_2$; 0,009% $N_2$; 0,02% С и 0,03% Fe (табл. 18). Брикеты спекали в вакууме в течение 4 *ч* при 1010° С.

Таблица 18

**Свойства брикетов из порошка титана в зависимости от давления прессования**

| Давление прессования, *Мн/м²* (*Т/см²*) | Плотность спеченного брикета, % от теоретической* | Предел прочности, *Мн/м²* (*кГ/мм²*) | Удлинение, % |
|---|---|---|---|
| 500(5) | 90,5 | 406(40,6) | 12 |
| 800(8) | 95,0 | 490(49,0) | 18 |
| 900(9) | 97,0 | 511(51,1) | 20 |

* Теоретическая плотность составляет 4,53 *г/см³*.

## МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКИЕ ФРИКЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Для оснащения тормозных устройств и муфт сцепления автомобилей, тракторов, грузоподъемных машин, прессов применяют фрикционные металлокерамические материалы, имеющие по сравнению с материалами типа феррадо, текстолитом и т. п. более высокую износостойкость и прочность, в особенности при высоких температурах.

Металлокерамический фрикционный материал является примером многофазной спеченной системы, состоящей, как правило, из металлической матрицы и включений неметаллических составляющих, повышающих трение или оказывающих смазывающее действие. Состав металлической матрицы обычно выбирается из условий работы фрикционного материала.

В условиях сухого трения в тяжелонагруженных муфтах сцепления, тормозах и других узлах трения самолетов, тракторов, экскаваторов применяют фрикционную металлокерамику на основе железа при взаимодействии с чугуном перлитного класса. Применение металлокерамики на медной основе в условиях сухого трения не рекомендуется из-за опасности возникновения «холодной сварки». При наличии смазки обычно применяют материалы на медной основе, имеющие меньший износ и допускающие применение в ряде случаев более высоких удельных нагрузок и скоростей скольжения. В табл. 19, 20 приведены состав и физико-механические свойства

**Химический состав фрикционных материалов, %**

| Материал | Cu | Sn | Pb | Графит | Fe | Ni | $SiO_2$ | Cr | W | Асбест |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| I | 72 | 9 | 8 | 7 | 4 | — | — | — | — | — |
| II | 86—62 | 5—10 | 5—15 | 4—8 | 0—2 | 0—2 | 0,3 | — | — | 0,3 |
| III | 7* | — | — | 7 | 45 | 35 | — | 10 | 6 | — |
| IV | 15 | — | — | 9 | 70 | — | 3 | — | — | 3 |

* Вводится в виде сульфида меди.

применяемых в СССР фрикционных материалов на железной и медной основе.

В табл. 21 приведен состав фрикционных материалов, применяемых за рубежом [23]. Многочисленные добавки, составляющие фрикционную композицию, можно разделить на три группы: связующие (медь, свинец), абразивные (асбест, сернокислый барий), антифрикционные (графит, дисульфид молибдена).

Добавление графита в количестве 9% и более в значительной степени облегчает процесс прессования смеси, содержащей большое количество абразивных составляющих. Кроме того, графит участвует в образовании структуры перлита в процессе спекания. Для производства фрикционных материалов можно применить графит со значительным количеством неорганических веществ, которые до какой-то степени аналогичны присадкам, добавляемым в качестве модификаторов трения.

Накладки из фрикционной металлокерамики на железной основе прессуют под давлением 400—600 *Мн/м*² (4—6 *Т/см*²), спекают в шахтных или колпаковых печах при 1000—1050° С в защитной атмосфере под давлением до 0,3 *кн/см*² (30 *кГ/см*²). Стальные диски для лучшего сцепления с фрикционным слоем предварительно меднят или никелируют для получения слоя 30—50 *мкм*.

Технологический процесс получения приводных фрикционных дисков на медной основе для коробки передач, принятый на Горьковском автомобильном заводе, состоит из следующих основных операций [24].

1. Приготовление шихты, состоящей из порошков: 55—65% медного, 5—15% оловянного, 5—10% свинцово-

Таблица 20

**Физико-механические свойства фрикционных металлокерамических материалов**

| Материал | Плотность, $г/см^3$ | Твердость по Бринеллю при разных температурах, $Мн/м^2$ ($кГ/мм^2$) | | Предел прочности при разных видах испытаний, $Мн/м^2$ ($кГ/мм^2$) | | | Коэффициент трения по чугуну | | Износ, *мм/ч* |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 20° C | 500° C | срез | растяжение | сжатие | всухую | в масле | |
| I | 5,6—6,3 | 150—300 (15—30) | — | 48(4,8) | — | — | 0,16—0,32 | 0,08—0,12 | 0,017—0,020* |
| II | 5,8—6,0 | 180—250 (18—25) | 100—120 (10—12) | 60—70 (6—7) | 20—40 (2—4) | 250—850 (25—85) | 0,26—0,30 | 0,1—0,12 | — |
| III | 5,8—10 | 600—850 (60—85) | — | 70(7) | — | — | 0,26—0,9 | — | — |
| IV | 5,76 | — | — | — | — | — | 0,26—0,65 | — | 0,18** |

* При $P$=2500 $кн/м^2$ (25 $кГ/см^2$); $v$=20 *м/сек*.
** При $P$=300 $кн/м^2$ (3 $кГ/см^2$); $v$=10 *м/сек*

Таблица 21

**Состав металлокерамических материалов на основе железа, %**

| Железо | Графит | Медь | Фосфор | Свинец | Висмут | Кремний | Дисульфид молибдена | Сернокислый барий | Кремнезем | Карборунд | Асбест | Муллит | Фирма |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 66 | 9 | — | — | 13 | — | — | — | 8 | 8 | — | 6 | — | Дженерал Моторс |
| 69 | 20 | 3 | — | 3 | — | — | 5 | — | — | — | — | — | Дженерал Моторс |
| 67,5 | — | — | — | — | 7,5 | 5 | — | — | — | — | — | 20 | Бендикс корп. |
| 80 | 10 | — | — | — | — | — | — | — | — | 10 | — | — | С. К. Велман |
| 79,2 | 20 | — | 0,8 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | Козид-верке |
| 86—92 | — | — | 0,3—0,7 | — | — | — | — | — | — | — | 8—12 | — | Хаганесс |

го, 2—6% железного, 2—6% графитового, 6—10% пульвербакелита, 7—10% асбестового.

2. Прессование накладок под давлением до 150 *Мн/м*$^2$ (1,5 *Т/см*$^2$).

3. Термическая обработка (полимеризация) спрессованных накладок в колокольной печи при 280—300° С с выдержкой в течение 1 *ч* в атмосфере диссоциированного аммиака.

4. Подготовка поверхностей (пескоструйная очистка) накладок и стальной основы диска перед склеиванием.

5. Нанесение бакелитового клея на соединяемые поверхности и склеивание фрикционных накладок со стальным диском.

6. Термическая обработка клея, полимеризация в колокольной печи при 160—180° С и давлении 70—100 *н/см*$^2$ (7—10 *кГ/см*$^2$), механическая обработка: шлифование плоскостей диска до заданной толщины, подрезка фасок и нанесение спиральных канавок на рабочие поверхности.

Тормозные ленты с металлокерамическим фрикционным слоем изготовляют из шихты того же состава.

Кольца высотой 42—43 *мм* и толщиной 2,5 *мм* прессуют под давлением 300—400 *Мн/м*$^2$ (3—4 *Т/см*$^2$). Спрессованные заготовки надевают на цилиндрическую оправку, которую помещают в печь. Благодаря плотному прилеганию к поверхности оправки в процессе усадки кольца получают правильную цилиндрическую форму.

Режим термической обработки тот же, что и для дисков. Подготовка поверхности фрикционных колец к склеиванию состоит в том, что надетые на цилиндрическое приспособление накладки помещают в пескоструйный аппарат, где в результате вращения и поступательного перемещения под струей песка на их наружной поверхности получается требуемая шероховатость.

Для подготовки стальной основы (бандажи) к склеиванию ее обрабатывают в дробеструйной камере по внутренней цилиндрической поверхности, которая получает оптимальную шероховатость для склеивания. Фрикционные кольца вдоль образующей разрезают на цилиндрической оправке дисковой фрезой, затем на соединяемые поверхности наносят бакелитовый клей. Разрезанное фрикционное кольцо вставляют внутрь стального бандажа так, чтобы разрез точно совпадал с замком бандажа, после чего вставляют разжимное приспособление, обеспечивающее плотное прилегание склеиваемых поверхностей. Для термической обработки клея разжимное приспособление с кольцом и бандажом помещают в термостат или колокольную печь, где по достижении 160—180° С выдерживают в течение 60 *мин* под давлением 120—160 *кн/см*$^2$ (12—16 *кГ/см*$^2$), а затем постепенно охлаждают. Механическая обработка тормозных лент заключается в расточке металлокерамического слоя, нанесении кольцевых канавок на рабочую поверхность ленты и подрезке торцов и фасок на кромках. Затем разрезают стальной бандаж в замковой части дисковой фрезой. Разрезанный бандаж расходится, зазор в замке составляет 14—16 *мм*. Готовая тормозная лента сохраняет форму постоянно, не теряя пружинящих свойств при эксплуатации. Коэффициент трения тормозной ленты при наличии смазки составляет 0,120—0,155.

## МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКИЕ ФИЛЬТРУЮЩИЕ МАТЕРИАЛЫ

Для фильтрации многочисленных жидкостей и газов в промышленности применяют разнообразные виды фильтрующих материалов. Это прежде всего фильтры из органических материалов: бумажные, картонные, войлочные, тканевые. Их общим недостатком является ограниченность применения до температур порядка 100° С,

низкая механическая прочность, невозможность регенерации, засорение фильтрующей среды материалом фильтра. Керамические фильтры имеют также незначительную механическую прочность и плохую термостойкость.

Фильтры из металлических сеток имеют невысокую тонкость фильтрации, легко деформируются и сложны в изготовлении.

Металлокерамические фильтры имеют известные преимущества по сравнению с фильтрующими материалами других типов. Они характеризуются более высокой термостойкостью и механической прочностью, возможностью регенерации, а также хорошей технологичностью.

При рассмотрении закономерностей, связанных с фильтрацией жидкостей и газов при помощи металлокерамических фильтров, как правило, прибегают к использованию линейного закона фильтрации (закона Дарси), который имеет вид:

$$v = \frac{K}{\mu} \frac{\Delta p}{\delta}, \tag{22}$$

где $v$ — скорость фильтрации, *м/сек*;
$K$ — коэффициент проницаемости, характеризующий пористую среду, $м^2$ ($мм^2$);
$\Delta p$ — перепад давления на фильтрующем элементе, $н/м^2$ ($кг/мм^2$);
$\delta$ — толщина фильтрующего элемента в направлении фильтрации, *мм*;
$\mu$ — динамический коэффициент вязкости, $н \cdot сек/м^2$ ($кг \cdot сек/м^2$).

Коэффициент проницаемости $K$ обычно выражается в единицах *дарси*: $K\ см^2 = 10^{-8}\ K$ *дарси*.

Граница применения линейного закона фильтрации определяется числом Рейнольдса $Re$, равным

$$Re = \frac{v_{тр}\, d}{\nu_t}, \tag{23}$$

где $v_{тр}$ — скорость движения жидкости (газа) в трубе, *м/сек*;
$d$ — диаметр трубы, *м*;
$\nu_t$ — коэффициент кинематической вязкости при данной температуре, $м^2/сек$.

В работе [25] приведены данные по экспериментальному определению границы применения линейного закона Дарси при фильтрации воздуха через металлокерамические фильтрующие элементы. Указанные элементы изготавливали из порошка низкоуглеродистой стали со сферической формой частиц размером 0,063—1,0 *мм* при давлении прессования 100—400 *Мн/м*² (1—4 *Т/см*²) и с пористостью 19—52%. Коэффициент проницаемости элементов изменялся в пределах 0,47—348 *дарси*.

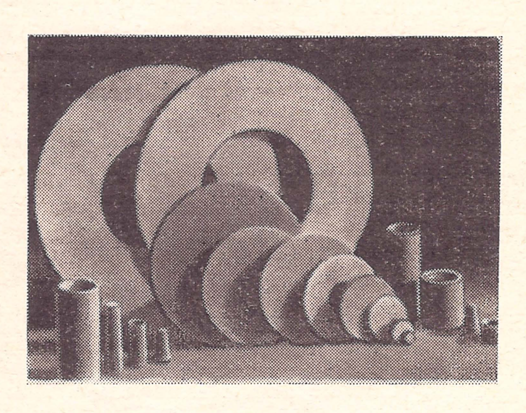


Рис. 5. Фильтры, выпускаемые фирмой «Боунд Брук Лимитед»

По результатам проверки было установлено, что линейный закон нарушается при фильтрации воздуха через пористую металлокерамику при $Re=0{,}6—1{,}0$.

В работе [5] со ссылкой на В. Г. Моргана приведены критические значения $Re=15$ для бронзовых металлокерамических фильтров, изготовленных из крупных сферических порошков, и $Re=4$ в случае тонких сферических порошков.

Бронзовые фильтры, получившие широкое распространение, спекают из сферического порошка, свободно насыпанного в специальные формы. В основном это стаканы, конусы, диски и листы с регулируемой пористостью фильтрации.

Фильтры, выпускаемые фирмой «Боунд Брук Лимитед» (рис. 5), имеют характеристики, приведенные в табл. 22.

Успешно применяют для получения фильтров порошки нержавеющей стали, никеля, титана, алюминия.

Наиболее удобной геометрической формой металлокерамического фильтрующего элемента является втулка. Втулки легко подвергаются регенерации, удобны в монтаже и ремонте.

Таблица 22

**Характеристики фильтров фирмы «Боунд Брук Лимитед»**

| Сорт | Размеры фильтруемых частиц, *мкм* | Проницаемость, *дарси* |
|---|---|---|
| 600 | 80—100 | 150 |
| 400 | 55—65 | 90 |
| 200 | 30—40 | 30 |
| 100 | 15—20 | 7 |
| 60 | 9—12 | 2,5 |
| 40 | 5—7 | 1,0 |
| 20 | 1—3 | 0,3 |

Однако методом обычного прессования не удается получить отдельные элементы длиной $>100$ *мм*, в связи с чем разрабатываются различные методы соединения фильтрующих элементов. Промышленности часто требуются фильтрующие элементы длиной 500 *мм* и более. Из существующих способов соединения коротких элементов в длинную фильтрующую трубу наибольшего внимания заслуживает способ диффузионной и аргоно-дуговой сварки.

Широко распространено в последнее время получение пористых фильтрующих материалов путем непосредственной прокатки порошка в ленту с последующим спеканием. Такой процесс отличается высокой производительностью, низкой трудоемкостью, обеспечивает получение продукции стабильного качества в широком диапазоне свойств (пористость, прочность, геометрические размеры). При прокатке порошка прокатный стан, обычно двухвалковый или четырехвалковый, располагают так, чтобы валки находились в горизонтальной плоскости. На валки устанавливают бункер для создания столба порошка постоянной высоты и предохранения подшипников от попадания туда металлического порошка. При вращении валков порошок захватывается ими и выходит в виде тонкой ленты. Таким образом, прокатка порошка является по существу непрерывным формованием.

Ниже дается вывод основного уравнения прокатки порошков по Г. И. Аксенову [26]. При выводе этого

уравнения автором были сделаны следующие допущения:

1. Формирование ленты начинается в сечении захвата путем уплотнения выделенного элемента $dV_п$ от толщины $H$ до толщины прокатной ленты $\delta$ (рис. 6).

2. Положение сечения захвата определяется углом захвата $\alpha$.

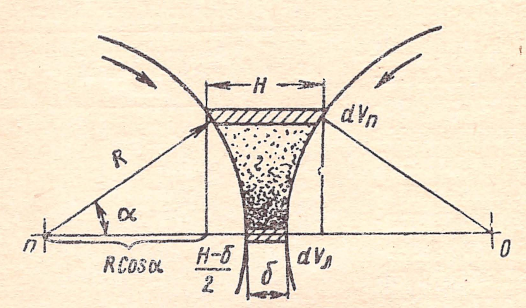



Рис. 6. Схема прокатки порошка

3. Относительное перемещение частиц порошка внутри элемента объема $dV_п$ не происходит и форма объема элемента $dV_п$ остается неизменной.

4. Массой частиц порошка, а также силами, действующими на порошок по вертикали, пренебрегаем.

В начале захвата объем порошка $dV_п$ равен

$$dV_п = HBdL, \tag{24}$$

где $H$ — начальная толщина объема порошка;
$B$ — ширина ленты;
$L$ — длина рассматриваемого элемента.

После того как данный элемент пройдет дугу захвата угла $\alpha$ и начнет выходить из валков, он окажется уплотненным до объема ленты $dV_л$, равным

$$dV_л = \delta BdL, \tag{25}$$

где $\delta$ — толщина ленты.

В случае отсутствия пластической деформации частиц порошка было принято, что масса порошка в объеме $dV_п$ до деформации и в объеме $dV_л$ после деформации постоянна, следовательно:

$$\gamma_п HBdL = \rho_л \delta BdL, \tag{26}$$

где $\gamma_п$ — насыпная масса порошка;
$\rho_л$ — плотность ленты.

После преобразования получаем

$$\gamma_п H = \rho_л \delta.$$

Из рис. 6 можно определить связь между толщиной ленты $\delta$, углом захвата $\alpha$ и радиусом валков $R$:

$$R\cos\alpha + {}^1/_2(H - \delta) = R. \qquad (27)$$

После преобразования имеем

$$R(1 - \cos\alpha) = \frac{H - \delta}{2} \text{ или } 4R\sin^2\frac{\alpha}{2} + \delta = H.$$

В результате дальнейшего преобразования уравнение (27) приняло вид:

$$\frac{\rho_л}{\gamma_п} = 1 + \frac{R}{\delta}\alpha^2.$$

Обозначая отношение $\frac{\rho_л}{\gamma_п}$ через $Z$ (степень уплотнения порошка) и заменяя величину $R$ величиной $D$ (диаметр валков), получим основное уравнение прокатки:

$$Z = 1 + \frac{D}{\delta} \cdot \frac{\alpha^2}{2} \qquad (28)$$

или

$$\delta = \frac{D\alpha^2}{2(Z - 1)}.$$

Из анализа этого уравнения следует, что толщина ленты прямо пропорциональна диаметру валков и квадрату величины угла захвата и что на толщину ленты влияет также величина насыпной массы порошка, увеличение которой приводит к увеличению толщины ленты.

Как правило, при пользовании основным уравнением прокатки наибольшую трудность представляет определение угла захвата $\alpha$. На практике этот угол принимают равным 0,136—0,2 *рад* (8—12°) в зависимости от типа порошка. Например, для железа $\alpha = 0{,}144$ *рад* (8°33′).

Величина угла захвата зависит от состояния поверхности валков и частиц порошка, т. е., в конечном итоге, от коэффициента трения пары валок — порошок.

Таблица 23

**Свойства сырой медной ленты в зависимости от условий прокатки порошка**

| Ширина ленты, *мм* | Зазор между валками, *мм* | Толщина ленты, *мм* | Относительная плотность ленты, % | Характеристика прокатанной ленты |
|---|---|---|---|---|
| 47,6 | 0,76 | 0,45 | 83,6 | Негибкая, прочная, плотная |
| 44,4 | 1,40 | 1,80 | 73,0 | Гибкая, прочная, плотная |
| 44,4 | 1,65 | 2,10 | 66,0 | Гибкая, прочная, плотная, хорошо наматывается |
| 41,3 | 1,90 | 2,24 | 64,0 | Очень гибкая, признаки поперечных разрывов кромки |
| 41,3 | 2,16 | 2,41 | 59,7 | Менее гибкая, некоторое количество разрывов |
| 41,3 | 2,41 | 2,70 | 56,0 | Негибкая, большие трещины и расслоение |

При выводе основного уравнения прокатки величину пластической деформации частиц не учитывали. При интенсивном уплотнении порошка благодаря уменьшению зазора между валками частицы порошка претерпевают пластическую деформацию, которую необходимо учитывать в расчетах. Для этого в уравнение (28) вводят коэффициент вытяжки $\tau$, учитывающий степень пластической деформации отдельных частиц порошка. В этом случае уравнение выглядит так:

$$\rho_л = \gamma_п \frac{1}{\tau}\left(\frac{D\alpha^2}{2\delta} + 1\right). \qquad (29)$$

Нетрудно убедиться в том, что с уменьшением толщины ленты плотность и коэффициент вытяжки возрастают. На плотность и толщину ленты влияет также и скорость прокатки. В общем случае с увеличением скорости толщина ленты уменьшается.

Физические и механические свойства (прочность, плотность, гибкость) ленты, прокатанной при данных условиях, тесно связаны с ее толщиной. В этом можно убедиться из табл. 23, где приведены результаты прокатки медного порошка на стане с валками диаметром 305 *мм* при условии принудительной подачи порошка шнеком [27]. Наилучшими свойствами в этом случае обладает лента толщиной 2,1 *мм*.

В Горьковском политехническом институте разработали технологию получения пористой ленты из порошка Х18Н15 для изготовления фильтрующих элементов [28].

Прокатку проводили на специальном стане ГПИ-1 с горизонтально расположенными валками диаметром 75 *мм*, длиной бочки 100 *мм* при скорости 0,2—0,3 *рад/сек* (2—3 *об/мин*).

При выборе ленты учитывали, что ее минимально допустимая толщина должна быть в 3—4 раза больше среднего размера частиц порошка. Толщину и пористость ленты регулировали путем изменения зазора между валками и ограничения подачи порошка в валки специальным регулирующим устройством. Прокатанную ленту разрезали на листы и спекали в муфельной камерной печи в атмосфере осушенного водорода (точка росы —50° С) при 1200—1250° С в течение 2—3 *ч*. После спекания из ленты штамповали круглые фильтрующие элементы.

Порошок Х18Н15 имеет следующий гранулометрический состав, %:

| Фракция, *мм* | |
|---|---|
| +0,12 | 28—33 |
| —0,12+0,09 | 12—20 |
| —0,09+0,06 | 18—32 |
| —0,06+0,04 | 5—12 |
| —0,04 | 10—17 |

Тонкость фильтрации составляет 0,09—0,11 от размера частиц порошка, следовательно, для получения фильтра той или иной тонкости фильтрации необходимо пользоваться различными фракциями порошка.

Так, при изготовлении фильтра ФНС-5 с тонкостью фильтрации до 5 *мкм* приходится отсеивать от порошка Х18Н15 мелкую фракцию 0,06 *мм*, которая имеется в стандартном порошке, полученном гидриднокальциевым восстановлением, в количестве 20—25%. Удельная пропускная способность листового фильтра из Х18Н15 при толщине листа 0,15—0,40 *мм* и пористости 38—44% составляет 15—25 $см^3/см^2 \cdot мин$ (при свободном истечении жидкости).

В работе [7] приведена зависимость размера и характера распределения пор, а также суммарной пористости материалов из порошков карбонильного никеля от усло-

вий прессования и спекания. Кроме того, предлагаются следующие уравнения зависимости плотности спрессованного образца ρ от давления прессования ($p$): порошок 255

$$\rho = 2{,}59 + 1{,}25 \lg p, \qquad (30)$$

порошок 287

$$\rho = 2{,}79 + 1{,}07 \lg p, \qquad (31)$$

порошок 100

$$\rho = 3{,}14 + 1{,}06 \lg p. \qquad (32)$$

Свойства этих порошков были приведены в табл. 4. Анализ уравнений показывает, что прессуемость порошков уменьшается с уменьшением величины насыпной массы.

Наряду с давлением прессования плотность (пористость) материала определяется условиями спекания (время и температура).

В табл. 24 показано влияние режима спекания на пористость образцов, полученных при различных давлениях прессования. С повышением температуры, а также с увеличением времени выдержки пористость образцов уменьшается.

Таблица 24

**Влияние режима спекания на пористость образцов, полученных при различных давлениях прессования**

| Давление прессования, *Мн/м²* (*кГ/см²*) | Время спекания, *мин* | Температура спекания, °С | Пористость образцов (%) для порошков различных марок | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | 255 | 287 | 100 |
| 8(80) | 30 | 700 | 67 | 68 | 57,5 |
| 8(80) | 60 | 700 | 62 | 67,5 | 58,5 |
| 48(480) | 30 | 700 | 62 | 56,5 | 52,5 |
| 48(480) | 60 | 700 | 61 | 57,5 | 50,0 |
| 8(80) | 30 | 900 | 60 | 55,5 | 48,0 |
| 8(80) | 60 | 900 | 58,2 | 55,0 | — |
| 48(480) | 30 | 900 | 47,2 | 46,0 | 43,5 |
| 48(480) | 60 | 900 | 45,2 | 40,2 | 31,5 |

Уменьшение пористости линейно связано с повышением механической прочности. В частности, для предела прочности на изгиб эта зависимость от пористости ($P$) выглядит следующим образом:

Таблица 25

**Зависимость максимального размера пор от давления прессования и температуры спекания**

| Давление прессования, *Мн/м²* (*кГ/см²*) | Температура спекания, °С | Максимальный размер пор, *мкм*, в образцах из порошков различных марок | | |
|---|---|---|---|---|
| | | 100 | 255 | 287 |
| 8(80) | 600 | — | — | — |
| 8(80) | 700 | 4,7 | 5,2 | 5,4 |
| 8(80) | 800 | 4,8 | 5,7 | 4,9 |
| 8(80) | 900 | — | — | — |
| 16(160) | 600 | — | — | 4,9 |
| 16(160) | 700 | 4,5 | 4,4 | 4,5 |
| 16(160) | 800 | 3,9 | 4,8 | 4,1 |
| 16(160) | 900 | 4,1 | 6,5 | 10,2 |
| 48(480) | 600 | 4,7 | 3,8 | 3,6 |
| 48(480) | 700 | 4,4 | 3,7 | 3,7 |
| 48(480) | 800 | 3,3 | 3,6 | 3,6 |
| 48(480) | 900 | 2,4 | 3,7 | 2,9 |

Таблица 26

**Распределение пористости в спеченном образце из порошка марки 287**

| Давление прессования, *Мн/м²* (*кГ/см²*) | Температура спекания, °С | Распределение пор, %, различных размеров | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 1—2 *мкм* | 2—3 *мкм* | 3—4 *мкм* | 4—5 *мкм* | >5 *мкм* |
| 8(80) | 600 | 8 | 47 | 6,5 | 0 | 1 |
| 8(80) | 700 | 10,5 | 46,5 | 0,5 | 0 | 2,5 |
| 8(80) | 800 | 7,5 | 47,5 | 1 | 0,5 | 2 |
| 8(80) | 900 | 15 | 30,5 | 0 | 0 | 1 |
| 16(160) | 600 | 14 | 39,5 | 2,5 | 0,5 | 2,5 |
| 16(160) | 700 | 22,5 | 32,5 | 0,5 | 0 | 2 |
| 16(160) | 800 | 15 | 35 | 0 | 0,5 | 2 |
| 16(160) | 900 | 19,5 | 24,5 | 0 | 0,5 | 0,5 |
| 48(480) | 600 | 38 | 11 | 1 | 0,5 | 3,5 |
| 48(480) | 700 | 45 | 3,5 | 0,5 | 0 | 1 |
| 48(480) | 800 | 39,5 | 2,5 | 0,5 | 0,5 | 1 |
| 48(480) | 900 | 35 | 1,5 | 0 | 0 | 0,5 |

порошок 100

$$\sigma = 45{,}8 - 0{,}784\,P, \qquad (33)$$

порошок 255

$$\sigma = 32{,}0 - 0{,}441\,P, \qquad (34)$$

порошок 287

$$\sigma = 36{,}2 - 0{,}525\,P. \qquad (35)$$

Технологические параметры прессования и спекания наряду с размером исходных частиц порошка влияют также на размеры и характер распределения пор.

Как следует из табл. 25, с увеличением давления прессования, а также в ряде случаев температуры спекания максимальный размер пор уменьшается, а распределение пористости сдвигается в область пор с меньшими размерами (табл. 26).

## ЗАЩИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ВОЛЬФРАМА

Получение защитных материалов методом порошковой металлургии в атомной технике получило за последнее время широкое применение. Как известно, среди материалов, способных поглощать $\gamma$-лучи, первое место занимают тяжелые металлы, в частности свинец. Недостатком свинца является низкая температура плавления (327° С) и невысокие механические свойства.

Некоторые металлы более высокой плотности, чем свинец, например золото (19,3 *г/см*³) или платина (21,45 *г/см*³), не применяют из-за высокой стоимости, а такие тугоплавкие металлы, как вольфрам (19,3 *г/см*³) или тантал (16,6 *г/см*³), — из-за трудности получения плотности, близкой к теоретической. Поэтому основной задачей при получении защитных материалов на основе вольфрама (значительно менее дефицитного, чем тантал) является достижение высокой плотности. Из-за тугоплавкости вольфрама высокая плотность при использовании метода порошковой металлургии достигается введением в шихту металлических порошков с температурой плавления ниже температуры спекания материала, что приводит к образованию жидкой фазы в процессе спекания.

Не менее важным условием достижения максимальной плотности является частичное растворение основного элемента, находящегося в твердом состоянии (вольфрама), в жидкой фазе. Указанным требованиям удовлетворяют так называемые тяжелые сплавы W—Ni—Cu и W—Ni—Fe [29]. Растворимость вольфрама в никеле при 1495° С составляет 45%. При этом из раствора выпадает в процессе охлаждения хрупкая $\beta$-фаза, делаю-

щая невозможной пластическую деформацию материала. Добавление меди уменьшает растворимость вольфрама в никеле, предотвращает образование β-фазы и снижает температуру образования жидкой фазы в процессе спекания.

В сплаве, содержащем никель и медь в отношении 2 : 1, растворимость вольфрама в никеле при 1420° С составляет ~17%. Микроструктура такого сплава, получаемая в процессе охлаждения от температуры спекания, в значительной степени зависит от скорости охлаждения. Как правило, микроструктура сплава представляет собой твердый раствор вольфрама и меди в никеле и зерна свободного вольфрама. При медленном охлаждении в сплаве могут появляться зерна, обедненные вольфрамом (дендритная ликвация). Менее склонен к дендритной ликвации вольфрамовоникелевый сплав, содержащий вместо меди железо. Отношение никеля и железа принимают равным 2,3 : 1. Температура плавления железоникелевого сплава (68% Ni и 32% Fe) составляет 1430° С. Как следует из диаграммы состояния сплава Fe—Ni, линии солидуса и ликвидуса при 40% Fe совпадают. Это уменьшает склонность сплава к дендритной ликвации при затвердевании. Максимальная растворимость вольфрама в железе при 1540° С составляет 30 %.

Д. Джонс и П. Миннери приводят следующую технологическую схему получения изделий из тяжелого сплава. Порошки перемешивают в лопастном смесителе или шаровой мельнице. Затем в смесь в качестве пластификатора добавляют парафин. Перемешивание с парафином должно осуществляться в обогреваемом смесителе в течение 0,5 *ч*. Затем смесь просеивают через сито 40 меш для удаления отдельных комков. Прессование производится при комнатной температуре с давлением 80—200 $Мн/м^2$ (0,8—2 $Т/см^2$). Спекание ведут в атмосфере диссоциированного аммиака или водорода в две стадии. Предварительное спекание с медленным повышением температуры до 950° С необходимо для удаления парафина. Далее изделия нагревают до 1420° С (выдержка 1 *ч*). При этом объемная усадка в процессе спекания достигает 50%, а линейная ~20%. Плотность спеченных изделий, а также их механические свойства определяются многими факторами, основными из которых являются:

Таблица 27

**Влияние времени и температуры спекания на свойства сплава 90% W, 7,5% Ni, 2,5% Cu (теоретическая плотность 17,28 *г/см³*)**

| Условия спекания | | Плотность | | Удлинение, % | Предел прочности *Мн/м²* (*кГ/мм²*) | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| температура, °С | время, *ч* | абсолютная, *г/см³* | относительная, % | | | |
| 1200 | 1 | 13,1 | 76 | — | — | — |
| 1200 | 3 | 15,5 | 89,7 | — | — | — |
| 1300 | 0,1 | 15,4 | 89,4 | 0,4 | 379 | (37,9) |
| 1300 | 1,0 | 15,9 | 92,2 | 0,7 | 630 | (63,0) |
| 1300 | 5,0 | 16,6 | 96,2 | 0,7 | 727 | (72,7) |
| 1350 | 0,1 | 16,4 | 95,0 | 1,4 | 707 | (70,7) |
| 1350 | 1,0 | 16,72 | 97,0 | 2,3 | 766 | (76,6) |
| 1350 | 5,0 | 16,7 | 96,8 | 1,5 | 752 | (75,2) |
| 1375 | 0,1 | 16,8 | 97,3 | 1,7 | 723 | (72,3) |
| 1375 | 1,0 | 17,1 | 99,0 | 2,9 | 710 | (71,0) |
| 1400 | 0,1 | 17,1 | 99,0 | 5,3 | 794 | (79,4) |
| 1400 | 1,0 | 17,15 | 99,2 | 6,0 | 824 | (82,4) |
| 1425 | 0,1 | 17,16 | 99,3 | 8,5 | 858 | (85,8) |
| 1425 | 1,0 | 17,17 | 99,5 | 9,2 | 833 | (83,3) |
| 1450 | 0,1 | 17,15 | 99,2 | 5,5 | 800 | (80,0) |
| 1450 | 1,0 | 17,17 | 99,5 | 8,0 | 832 | (83,2) |

содержание вольфрама, условия спекания, состав жидкой фазы при спекании.

В табл. 27, 28 приведены результаты спекания образцов из сплавов 90% W; 7,5% Ni; 2,5% Cu и 90% W; 7% Ni; 3% Fe в зависимости от температуры и времени спекания. Образцы имели размеры 6,35×6,35×127 *мм*. Карбонильные порошки никеля и железа применяли размером менее 4,2 и 6,6 *мкм* соответственно, порошок распыленной меди размером частиц 60 *мкм* и порошок вольфрама<3 *мкм*.

Из табл. 27 следует, что относительная плотность>98% наряду с высокими механическими свойствами может быть получена при 1375° С и времени спекания 1 *ч*. Для получения максимальной плотности температура спекания должна быть увеличена до 1400—1425° С с одновременным сокращением времени спекания до 0,1 *ч*.

Из табл. 28 следует, что сплавы W—Ni—Fe с плотностью, близкой к теоретической, получаются при температуре>1400° С и времени спекания 0,25—1,0 *ч*.

Таблица 28

**Влияние времени и температуры спекания на свойства сплава 90% W, 7% Ni, 3% Fe (теоретическая плотность 17,15 *г/см³*)**

| Условия спекания | | Плотность | | Удлинение, % | Предел прочности, *Мн/м²* (*кГ/мм²*) |
|---|---|---|---|---|---|
| температура, °C | время, *ч* | абсолютная, *г/см³* | относительная, % | | |
| 1420 | 0,25 | 17,06 | 99,47 | 1,3 | 708 (70,8) |
| 1420 | 0,50 | 17,01 | 99,18 | 1,8 | 740 (74,0) |
| 1420 | 1,0 | 17,03 | 99,3 | 4,4 | 782 (78,2) |
| 1430 | 0,25 | 17,04 | 99,35 | 1,1 | 682 (68,2) |
| 1430 | 0,50 | 17,0 | 99,15 | 1,7 | 731 (73,1) |
| 1430 | 1,0 | 17,03 | 99,3 | 7,1 | 880 (88,0) |
| 1440 | 0,25 | 17,04 | 99,35 | 1,5 | 731 (73,1) |
| 1440 | 0,50 | 17,05 | 99,41 | 3,2 | 745 (74,5) |
| 1440 | 1,0 | 17,03 | 99,3 | 7,0 | 834 (83,4) |
| 1450 | 0,25 | 17,04 | 99,35 | 1,6 | 720 (72,0) |
| 1450 | 0,5 | 17,04 | 99,35 | 2,1 | 720 (72,0) |
| 1450 | 1,0 | 17,05 | 99,41 | 1,7 | 695 (69,5) |
| 1460 | 0,25 | 17,07 | 99,59 | 1,6 | 685 (68,5) |
| 1460 | 0,5 | 17,09 | 99,7 | 2,2 | 764 (76,4) |
| 1460 | 1,0 | 17,03 | 99,3 | 7,5 | 826 (82,6) |

В табл. 29 приведены данные по поглощающей способности тяжелых сплавов. В качестве радиоактивных источников $\gamma$-излучения применяли такие изотопы, как $Co^{60}$, $Cs^{137}$ и $Ir^{192}$. Поглощающая способность защитных материалов определяется толщиной экрана, уменьшающего интенсивность $\gamma$-излучения в два раза или в десять раз, а также толщиной свинцового экрана, эквивалентного по своим защитным свойствам данному материалу.

Из табл. 29 следует, что тяжелые сплавы имеют лучшую поглощающую способность, чем свинец. Однако из-за содержания никеля, меди или железа защитные свойства сплавов ниже, чем у чистого вольфрама.

## МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКИЕ ИЗДЕЛИЯ ЭЛЕКТРОТЕХНИЧЕСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ

К металлокерамическим изделиям электротехнического назначения предъявляют ряд специфических требований, связанных с условиями их работы в электриче-

Таблица 29

**Поглощающая способность тяжелых сплавов**

| Источник γ-излучения | Уменьшение интенсивности излучения, % | Толщина экрана, *мм*, из сплавов | | Эквивалентная толщина свинцового экрана, *мм* |
|---|---|---|---|---|
| | | W—Ni—Cu | W—Ni—Fe | |
| $Co^{60}$ | 50 | 10,7 | 9,9 | 16,0 |
| | 90 | 33,0 | 30,5 | 47,0 |
| $Cs^{137}$ | 50 | 6,0 | 5,5 | 6,8 |
| | 90 | 18,3 | 16,8 | 22,0 |
| $Ir^{192}$ | 50 | 2,3 | 2,0 | 2,9 |
| | 90 | 9,5 | 8,3 | 11,5 |

Примечание. Плотность сплава W—Ni—Cu составляет 16,8 *г/см³*, плотность сплава W—Ni—Fe 18,0 *г/см³*.

ских аппаратах и машинах, которые отличаются от условий работы конструкционных или антифрикционных деталей машиностроительного назначения. К электротехническим деталям, получаемым методом порошковой металлургии, относятся разрывные и скользящие контакты, магнитномягкие и магнитнотвердые материалы, ферриты.

*Контакты.* Электрические контакты включают или разрывают электрические цепи в самых различных условиях. В связи с этим их конструкция зависит от ряда факторов: наличия постоянного или переменного тока, напряжения и силы тока при включении и выключении цепи, частоты размыкания цепи, скорости включения, гашения дугового разряда, давления между контактами, температуры и состояния атмосферы, срока службы.

Джонс [18] приводит следующую классификацию разрывных контактов:

1) для слабых токов (миллиамперы) в телефонной и радиоаппаратуре;

2) для цепей постоянного и переменного тока силой до 15 *а*;

3) для цепей, рассчитанных на силу тока $\leqslant$100 *а* и напряжение до 440 *в* при условии гашения дуги;

4) воздушные или масляные выключатели, рассчитанные на значительные мощности.

Для изготовления контактов применяют металлы с высокой электропроводностью (серебро, медь, никель, вольфрам, молибден).

Серебро обладает высокой электропроводностью (удельное сопротивление 0,016 *ом·мм²/м*), не образует окисных пленок, но легко покрывается сульфидными пленками. Серебро — относительно легкоплавкий материал (температура плавления 960° С). Контакты из серебра обладают склонностью к холодной сварке, подвергаются значительной эрозии в процессе работы.

Медь также имеет низкое удельное сопротивление (0,0167 *ом·мм²/м*), но она значительно дешевле. На поверхности медных контактов легко образуются окисные пленки, обладающие более высоким сопротивлением. Медь также подвержена холодной сварке и легкоплавка.

Никель обладает сравнительно высоким удельным сопротивлением (0,068 *ом·мм²/м*). Изделия из него износостойки и не склонны к привариванию.

Вольфрам имеет электросопротивление 0,055 *ом·мм²/м* и довольно устойчив к образованию окисных пленок. Изделия из него преимущественно применяют в условиях больших нагрузок или высокой частоты включений.

Удельное электросопротивление молибдена составляет 0,05 *ом·мм²/м*, но он склонен к привариванию и хуже работает при высоких температурах ввиду летучести окислов.

Следовательно, ни один из перечисленных металлов не сочетает в себе комплекса свойств, необходимых для контактного материала. Это вызывает необходимость получения контактных материалов из двух или более компонентов. Методы порошковой металлургии создают в этом смысле исключительно благоприятные возможности. Сочетания компонентов выбирают исходя из следующих условий:

1. Один из компонентов должен обладать высокой электропроводностью.
2. Второй компонент должен быть механически прочным и значительно более тугоплавким, чем первый.
3. Тугоплавкий и легкоплавкий компоненты не должны практически растворяться один в другом в интервале температур нагрева контактов при работе.
4. Легкоплавкий компонент должен смачивать тугоплавкий.

В настоящее время известны следующие электроконтактные сплавы: серебро—никель, серебро—окись кад-

мия, серебро—окись меди, серебро—вольфрам, серебро—молибден, медь — вольфрам, медь—графит и др.

На заводе «Электроконтакт» (г. Кинешма) освоено производство металлокерамических контактов типа серебро—окись кадмия (12—15%), серебро—никель (30—40%), серебро—графит (5%), медь—графит (3—5%) [30]. Технологический процесс изготовления контактов состоит из операций приготовления шихты, прессования, спекания, допрессовки и отжига.

Допрессовка необходима для уменьшения пористости спеченных контактов, так как поры снижают электропроводность, теплопроводность, твердость и прочность изделий.

Отжиг необходим для снятия внутренних напряжений после допрессовки, которые при последующей пайке или приварке контактов к контактодержателям могут вызвать коробление или растрескивание контактов.

Металлокерамические контакты, содержащие графит, окислы, тугоплавкие металлы, обычно недостаточно надежно привариваются или припаиваются к контактодержателям. Такие контакты иногда делают биметаллическими с рабочим (верхним) слоем из композиции и нижним слоем из серебра или меди. Толщина нижнего слоя составляет 0,1—0,5 *мм*. Для пайки контактов используют серебряно-медные припои ПСр72, ПСр70, ПСр45, припои из латуни Л60 и Л62, а также фосфористой меди.

Методом порошковой металлургии пользуются также для изготовления скользящих контактов, среди которых основное место занимают медно-графитовые щетки электрических машин. Содержание графита предотвращает возможность схватывания соприкасающихся поверхностей. Скользящие контакты обычно встраиваются в пантографы, которые служат для передачи тока с проводов на обмотки моторов электропоездов и троллейбусов. Как правило, для этих целей применяют износоустойчивый графит. Однако эксплуатационные свойства этого графита недостаточно высоки из-за разбухания во влажной атмосфере.

В настоящее время в ряде стран ведут работы по изготовлению металлокерамических контактов пантографов. На железных дорогах Японии для этой цели применяют спеченную бронзу (80% Cu; 10% Sn; 5% Fe; 5% графита) для обычных дорог и для дорог, обслуживае-

мых паровозами, т. е. для условий с более агрессивной средой, используют бронзу состава: 72,7% Cu; 8,5% Sn; 12,8% Fe; 2,6% Ni; 3,4% графита.

*Магниты.* Применяемые в промышленности магнитные материалы классифицируют на магнитномягкие и магнитнотвердые. Получение этих материалов возможно как металлургическим, так и металлокерамическим методом. Ферриты, представляющие собой разновидность магнитов, получают методом порошковой металлургии.

Наиболее распространенными магнитномягкими материалами, получаемыми металлургическим путем, являются электротехнические трансформаторные стали, содержащие 3—6% Si, которые выпускают в виде листов или рулонов толщиной 0,2—0,5 *мм.* Магнитные свойства трансформаторной стали должны соответствовать требованиям ГОСТ 802—58.

Величина коэрцитивной силы для трансформаторной стали Э310 равна $1{,}5 \cdot 10^{-3}$ *ав/м* (0,12 *э*), удельное электросопротивление 0,5 *ом* · *мм*²/*м*. Значительно улучшаются магнитные характеристики магнитномягких материалов (уменьшаются величина удельных или ваттных потерь и коэрцитивная сила) с уменьшением количества остаточного углерода, содержание которого обычно составляет в трансформаторных сталях после отжига $\leqslant$ 0,05%.

К магнитномягким материалам относятся также железоникелевые сплавы типа пермаллой. Пермаллой марки 50Н (50% Ni и 50% Fe) имеет коэрцитивную силу $1{,}5 \cdot 10^{-3}$ *ав/м* (0,12 *э*) и удельное электросопротивление 0,45 *ом* · *мм*²/*м*.

По сравнению с деталями, собранными в виде пакетов из изолированных пластин электротехнической стали, металлокерамические магниты имеют более высокие потери на гистерезис и вихревые токи, поэтому их применяют только при постоянном токе.

Получение магнитных сердечников из пермаллоя методом порошковой металлургии перспективно, так как в значительной степени устраняет трудоемкую механическую обработку. Однако необходимым условием их производства является применение низкоуглеродистого восстановленного железного порошка ($\leqslant$ 0,01% C), а также электролитического или карбонильного порошка.

Более широко осуществляется выпуск магнитнотвердых металлокерамических материалов типа альни (13% Al; 25% Ni; 4% Cu; 58% Fe), альнико (10% Al; 12,5% Co; 6% Cu; 54,5% Fe; 17% Ni), магнико (8% Al; 15% Ni; 24% Co; 3% Cu; 1% Ti; 49% Fe). Магнитные характеристики этих материалов приведены в табл. 30.

Таблица 30

**Магнитные характеристики магнитнотвердых материалов**

| Сплав | Остаточная индукция, $10^{-6}$ *тл(гс)* | Коэрцитивная сила, *ав/м (э)* |
|---|---|---|
| Альни . . . . . . | 45 ( 4 500) | 5,6 (450) |
| Альнико . . . . . | 55 ( 5 500) | 6,1 (480) |
| Магнико . . . . . | 100 (10 000) | 6,25 (500) |

Постоянные магниты обычно получают фасонным литьем с последующей механической обработкой и термообработкой. Такая технология рациональна для крупногабаритных изделий. Для мелких изделий массой до 100 *г* более оправдано применение метода порошковой металлургии, хотя по некоторым магнитным характеристикам (остаточная и максимальная индукция) металлокерамические магниты уступают литым.

При получении наиболее распространенного металлокерамического сплава альни применяют электролитические порошки меди и никеля, восстановленный железный порошок и порошок железо-алюминиевой лигатуры (50% Al, 50% Fe), полученный размолом в шаровой мельнице. Для улучшения прессуемости в смесь добавляют до 0,3% стеарата цинка. Порошки перемешивают в смесителях барабанного типа в течение 16—24 *ч*. Прессование ведут при удельном давлении 800—1000 *Мн/м²* (8—10 *Т/см²*), спекание — при 1300—1350° С в атмосфере осушенного водорода или вакуума в течение 0,5—4 *ч*. В качестве геттера применяют мелкоизмельченный сплав альни. Для получения высоких магнитных свойств сплав альни подвергают закалке с 1200° С на воздухе. В случае необходимости механическую обработку металлокерамического магнита производят до термообработки.

Ферриты представляют собой химические соединения

типа $MeO \cdot Fe_2O_3$, где $Me$ — двухвалентный металл (железо, никель, магний, марганец, цинк и др.). По сравнению с металлическими магнитными материалами ферриты имеют более высокую коэрцитивную силу, а также удельное сопротивление и меньшую плотность. В то же время некоторые магнитные свойства ферритов (индукция насыщения, максимальная магнитная проницаемость) ниже соответствующих свойств металлических ферромагнитных материалов.

Технология изготовления ферритов аналогична металлокерамической технологии и состоит из следующих операций: смешивание порошков окислов или других соединений, диффузионный отжиг смеси, спрессованной в брикеты для повышения скорости образования феррита, при 900—1000° С в воздушной атмосфере, размол брикетов, прессование изделий при удельном давлении 200—400 *Мн/м²* (2—4 · 10³ *кГ/см²*), спекание в воздушной атмосфере при 1350° С.

## ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ИЗ ПОРОШКОВ ТУГОПЛАВКИХ СОЕДИНЕНИЙ

На ряде предприятий в настоящее время освоено производство изделий из порошков тугоплавких соединений, в частности чехлы термопар для измерения температуры расплавленных металлов, испарители для нанесения металлических покрытий, футеровочные материалы, нагреватели, электроды для наплавки и др.

Нагреватели из дисилицида молибдена (за рубежом называемого канталом) успешно применяют при температурах до 1700° С в окислительной атмосфере. Технология их изготовления заключается в следующем [31].

Кристаллический кремний марок Кр-0 или Кр-1 (98% Si) дробят в молотковой дробилке до крупности 10 *мм*, затем измельчают в шаровой мельнице в течение 30—36 *ч* до 5 *мкм*. Шихту из кремния и молибдена, взятых в стехиометрическом соотношении (63,14% Mo и 36,8% Si), перемешивают в течение 6—8 *ч* в шаровой мельнице. Из шихты прессуют брикеты цилиндрической формы диаметром 65 и высотой 65—70 *мм* под давлением 10—12 *Мн/м²* (0,1—0,12 · 10³ *кГ/см²*). Брикеты в графитовых лодочках с засыпкой электрокорундом спекают в печи Таммана в атмосфере водорода при 1250—1300°С

в течение 1 *ч*. Спеченные брикеты $MoSi_2$ дробят и затем измельчают в шаровой мельнице, футерованной твердосплавными пластинами, в присутствии спирта в течение 24—30 *ч* до получения фракции 1,0—1,5 *мкм*. Пульпу после измельчения выгружают на фильтр, откуда при помощи вакуумного насоса отсасывают спирт.

Далее порошок $MoSi_2$ перемешивают с пластификатором (раствор борной кислоты и глины), который добавляют в количестве 5%. Бор ~ 0,01% в виде борной кислоты добавляют для повышения механической прочности нагревателей; глину (50% $Al_2O_3$, 27% $SiO_2$; 15% $H_2O$, $CaO$ и $MgO$ — остальное) — для улучшения прессуемости. Смесь $MoSi_2$ с пластификатором сушат в электросушиле при 50—60° С.

Стержни диаметром 7 *мм* для рабочей части и 14 *мм* для выводов изготовляют на горизонтальной вакуумной шприц-машине. После сушки в сушильном шкафу стержни приобретают достаточную для механической обработки прочность. Механическую обработку проводят на круглошлифовальном станке для получения конусов в месте соединения вывода с рабочей частью и в месте заливки алюминиевого наконечника.

Спекание стержней ведут в графитовых лодочках с электрокорундовой засыпкой при 1300—1350° С в атмосфере водорода. После спекания диаметр стержней в результате усадки уменьшается соответственно до 6 и 12 *мм*. При пористости 15% предел прочности на изгиб составляет 260 *Мн/м*² (26 *кГ/мм*²).

Для получения защитной пленки, предохраняющей от окисления, стержни нагревают на специальных стендах прямым пропусканием тока. При 1500° С происходит реакция окисления:

$$2MoSi_2 + 7O_2 = 2MoO_3 + 4SiO_2. \qquad (36)$$

Окислы молибдена при этом улетучиваются, а окись кремния остается на поверхности в виде стекловидного газонепроницаемого слоя. При 1500° С стержни сгибают, придавая им U-образную или Г-образную форму. Причем пластичность при этой температуре временная, через 2—10 *мин* материал становится хрупким.

Ответственным процессом в изготовлении нагревателей из дисилицида молибдена является сварка рабочих частей с выводами. Свариваемые поверхности рабочей

Таблица 31

**Характеристики нагревателей из дисилицида молибдена для электропечей сопротивления**

| Тип нагревателя | Размеры рабочей части, *мм* | | Размер выводов | |
|---|---|---|---|---|
| | диаметр | высота | диаметр | высота |
| ДМ-180/400 | 6 | 180 | 12 | 150, 185, 230, 250, 300, 350, 400 |
| ДМ-250/400 | 6 | 250 | 12 | 185, 230, 250, 300, 350, 400 |
| ДМ-315/500 | 6 | 315 | 12 | 250, 300, 350, 400, 500 |
| ДМ-400/500 | 6 | 400 | 12 | 250, 300, 350, 400, 500 |
| ДМ-500/400 | 6 | 500 | 12 | 250, 300, 350, 400 |
| ДМ-630/500 | 6 | 630 | 12 | 300, 350, 400, 500 |
| ДМ-800/700 | 6 | 800 | 12 | 300, 350, 400, 500, 700 |
| ДМ-1000/700 | 6 | 12 | 12 | 300, 400, 500, 700 |

Примечания: 1. Типы нагревателей указаны по модификации максимальной длины выводов.

2. Нагреватели U-образной формы могут быть по требованию потребителя согнуты в Г-образную форму. Пример условного обозначения: ДМ-315/500 означает нагреватель из дисилицида молибдена с длиной рабочей части 315 *мм* и максимальной длиной вывода 500 *мм*.

Таблица 32

**Типы чехлов термопар (ГОСТ 13403—67)**

| Тип чехлов | Материал чехлов | Рабочая среда | Максимальная рабочая температура, °С |
|---|---|---|---|
| ДЦ | Диборид циркония | Сталь, чугун | 1800 |
| ДЦМ | Диборид циркония с молибденом | Нейтральные, восстановительные, науглероживающие газовые среды и вакуум | 2000 |
| | | Сталь, чугун | 1800 |
| ДМ | Дисилицид молибдена | Окислительная среда, расплавленное стекло, базальт | 1700 |
| КК | Самосвязанный карбид кремния | Продукты горения твердых и газообразных топлив | 1800 |
| | | Криолитоглиноземистый расплав алюминия, силумин | 1000 |
| | | Медь, медные штейны и шлаки, расплавы хлоридов | 1500 |

Примечание. Пример условного обозначения чехла из диборида циркония длиной 150 *мм* и наружным диаметром 18 *мм*: ДЦ-150-18 (ГОСТ 13403-67).

части и выводов тщательно зачищают и полируют на алмазно-заточном станке, чтобы обеспечить хорошее соприкосновение поверхностей. Сварку ведут на сварочно-стыковой машине при 1550—1600° С в течение 1—2 *сек*. Удельное электросопротивление нагревателей при 20° С равно 0,4; при 1550° С 3,17 *ом · мм²/м*; допустимая нагрузка при 20° С 50, при 1550° С 14—20 *вт/см²*. Из-за низкой прочности стержней их можно располагать только вертикально, так как в горизонтальном положении при рабочей температуре под действием собственной массы стержни прогибаются. В табл. 31 приведены характеристики нагревателей из дисилицида молибдена для электропечей сопротивления.

Широкое распространение получили в промышленности защитные чехлы термопар, изготовленные из порошков тугоплавких соединений. В табл. 32 приведены характеристики чехлов разных типов.

## ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПОЛУФАБРИКАТОВ

Разработанная ЦНИИЧМ технология получения металлургических полуфабрикатов с применением методов порошковой металлургии в общем виде состоит в следующем.

Порошки металлов или сплавов прессуют до относительной плотности 50—70% гидростатическим способом с давлением 900—1200 *Мн/м²* (0,9—1,2 · 10³ *кГ/см²*) в сплошные или полые цилиндрические заготовки или заготовки прямоугольного сечения (сутунки). Спрессованные заготовки спекают в вакуумных или водородных печах при температурах 0,6—0,9 $t_{пл}$ до достижения относительной плотности не менее 90%. Затем спеченные заготовки подвергают обработке давлением: для получения сорта (прутка) используют цилиндрические заготовки, для листа или ленты — сутунки, для труб — полые цилиндрические заготовки.

Применение данной технологии в отличие от широко известной технологии получения полуфабриката в виде спрессованного штабика позволяет значительно расширить сортамент, в частности размеры выпускаемых изделий.

В настоящее время имеются данные по переработке

этим методом порошков никеля, титана, молибдена, вольфрама [32].

Карбонильный порошок никеля с содержанием углерода 0,3%, с насыпной массой 0,93 *г/см*³ и средней крупностью частиц 10—11 *мкм* прессовали в гидростате с удельным давлением 900 *Мн/м*² (900 *кГ/см*²). Полученная в результате прессования заготовка имела плотность 48—50%. Спекание вели в атмосфере водорода при 1350° С в течение 5 *ч*. Температуру повышали плавно, что способствовало снижению содержания углерода до 0,08%.

Перед деформацией заготовки нагревали в камерной печи в водороде при 1200° С и затем деформировали на молоте. Температура конца ковки составляет 900° С.

После ковки прутки имели низкие механические свойства: предел прочности 292 *Мн/м*² (29,2 *кГ/мм*²), относительное удлинение 7,2%. После отжига при 800 и 900° С в течение 1 *ч* для снятия наклепа эти свойства повышались соответственно до 330 *Мн/м*² (33 *кГ/мм*²) и 54%.

Для получения листа и ленты сутунки строгали для снятия окисленного при ковке слоя, нагревали в газовой печи при 1000° С в течение 30 *мин* и прокатывали с толщины 12—14 *мм* до 5,5 *мм* за три прохода. После четырехступенчатого травления и промывки в горячей воде производили холодную прокатку ленты до толщины 2 *мм* за шесть проходов с последующим отжигом в течение 1 *ч* на воздухе при 800° С. Окалину после отжига удаляли травлением.

Часть ленты подвергали дальнейшей холодной прокатке до толщины 1 *мм* за пять проходов и последующему отжигу в водороде или на воздухе. Предел прочности, полученной по такой технологии ленты, составлял 368 *Мн/м*² (36,8 *кГ/мм*²) и относительное удлинение 51,3%. Лента, изготовленная из компактного никеля Н1, Н2, Н3 (ГОСТ 849—49) по ГОСТ 2170—49, имела предел прочности 400 *Мн/м*² (40 *кГ/мм*²) и относительное удлинение 35%. По мнению авторов, более высокая пластичность и низкая прочность спеченного карбонильного никеля обусловлены его чистотой по углероду и меди.

При получении спеченных титановых заготовок применяли порошок титана, восстановленный гидридом кальция [33]. Спрессованные заготовки плотностью 50—60% спекали в индукционных вакуумных печах при

1400° С в течение 3—10 *ч* в зависимости от размера заготовки. После обработки давлением (ковка, прокатка) механические свойства изделий из титана были следующими: предел прочности 740 *Мн/м²* (74 *кГ/мм²*) и относительное удлинение 20,4%.

При получении заготовок из молибденового порошка применяют давление 90—100 *Мн/м²* (900—1000 *кГ/см²*) и температуру спекания 1800—2000° С (время выдержки 5—10 *ч*). Для рафинирования порошка водородом, а также для улучшения дегазации порошка в вакууме нагрев заготовок в интервале 1000—1400° С проводят в течение 4—6 *ч* (при этом поры остаются практически открытыми). В результате спекания заготовки имеют плотность 9,6—9,9 *г/см³* и твердость 1290 *Мн/м²* (129 *кГ/мм²*).

Таблица 33

**Механические свойства деформированного молибдена**

| Температура деформации, °С | Предел прочности, *Мн/м²* (*кГ/мм²*) | Удлинение, % |
|---|---|---|
| 20 | 750 (75) | 30 |
| 100 | 200 (20) | 20 |
| 1200 | 60 (6) | 25 |

Перед прокаткой или ковкой спеченные заготовки нагревают при 1450—1500° С в атмосфере водорода. Для получения листов толщиной 1—2 *мм* с высокими механическими свойствами дальнейшую прокатку проводят при температуре ниже начала рекристаллизации (900° С) с промежуточными подогревами в газовой печи. Прокатку ленты толщиной < 1 *мм* ведут в холодном состоянии.

Механические свойства деформированного молибдена в зависимости от температуры приведены в табл. 33.

ГЛАВА 3

# ОБОРУДОВАНИЕ МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА

## ПОДГОТОВКА ШИХТЫ

Конечные свойства металлокерамических изделий в значительной степени определяются качеством перемешивания различных компонентов шихты. В связи с этим

операции перемешивания, несмотря на простоту аппаратуры, следует уделять большое внимание. Необходимо контролировать не только равномерность перемешивания компонентов, но и стабильность технологических параметров смеси (насыпная масса, прессуемость, спекаемость), что крайне важно в процессах прессования и спекания изделий.

Ряд зарубежных фирм предлагает потребителю уже готовые смеси различных порошков с гарантированными технологическими параметрами. Для предотвращения сегрегации компонентов в процессе транспортировки предварительно из упаковочных мешков откачивают воздух, в результате чего смесь находится под действием избыточного давления.

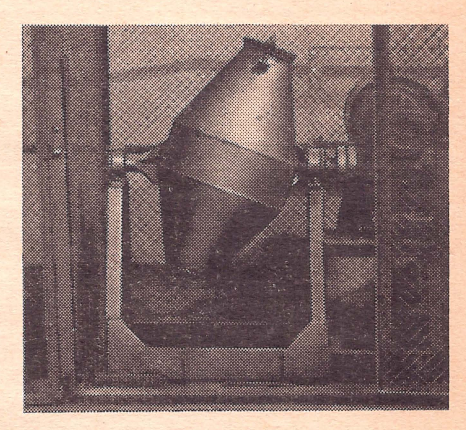


Рис. 7. Двухконусный смеситель емкостью 25 *дм*$^3$

Перемешивание порошков осуществляется, как правило, «всухую», т. е. без добавления жидких компонентов (спирта, воды и т. п.) в смесителях периодического или непрерывного действия.

Наибольшее распространение получили смесители периодического действия, в частности двухконусного типа емкостью от 25 до 400 *л*. Такие смесители заполняются на $^1/_3$ номинальной емкости и вращаются со скоростью 20—30 *об/мин*. На рис. 7 показан двухконусный смеситель емкостью 25 *л*.

Реже применяют смесители типа «пьяная бочка» (со смещенной осью вращения), лопастные и шнековые смесители.

Высокую производительность имеет смеситель центробежного типа, представляющий собой расширенный кверху конус, вращающийся на вертикальной оси. Частицы порошка под действием центробежных сил устремляются вверх, где при помощи специальных но-

жей движение их приостанавливается. Траектории движения разнородных частиц сталкиваются, что благоприятствует условиям их перемешивания. Материал, высыпающийся за пределы конуса, вновь засасывается им через окна, расположенные в нижней части конуса.

Совмещение процессов размола и смешивания происходят в шаровых и вибрационных мельницах.

В этих устройствах достигается более интенсивное и равномерное перемешивание. При производстве фрикционных материалов применяются смеси различных металлических и неметаллических материалов (медь, олово, графит, кремнезем, свинец, железо), поэтому для обеспечения равномерного перемешивания необходимы шаровые мельницы.

В институте новых строительных материалов разработан смеситель непрерывного действия, в котором перемешивание осуществляется двумя лопастными валами, вращающимися в противоположные стороны с одновременной вибрацией установки. Смесители указанного типа могут быть использованы при установке автоматических линий получения металлокерамических деталей [34].

Для контроля перемешивания целесообразно выбрать компонент, наиболее отличающийся по плотности от основного компонента шихты. Для шихты на основе железа или меди таким компонентом служит графит (при получении железо-медно-графитовых или бронзографитовых деталей).

## ПРЕССОВАНИЕ

Большинство выпускаемых промышленностью металлокерамических деталей изготовляют на специализированных прессах-автоматах с механическим или гидравлическим приводом однопозиционного или многокомпозиционного (ротационного) типа.

В СССР производство механических прессов-автоматов усилием 100 (10) — 1000 (100) *кн* (*Т*) для порошковой металлургии освоено на Саранинском заводе кузнечно-прессового оборудования.

На Коломенском заводе тяжелого станкостроения освоено производство гидравлических прессов-автоматов усилием 6300 (630), 10000 (1000) и 20000 (200) *кн*

(*Т*). Спроектированы и выпущены головные образцы гидравлических прессов-автоматов усилием 1600 (160), 2500 (250), 4000 (400) *кн* (*Т*).

Все прессы отечественного производства работают по принципу выталкивания изделий нижним пуансоном из матрицы. Прессы, выпускаемые рядом европейских фирм, в частности «Дорст» и «Буссман», работают по принципу «стягивания», при котором деталь выталкивается из пресса в результате перемещения вниз матрицы относительно нижнего пуансона.

Фирма «Буссман» выпускает гидравлические прессы-автоматы усилием 300 (30), 600 (60), 1000 (100), 2000 (200), 3500 (350), 4000 (400) *кн* (*Т*) серии НРМ. Фирма «Дорст» выпускает механические прессы-автоматы усилием до 1000 *кн* (100 *Т*).

Особенностью прессов европейских фирм является необходимость в сложном прессующем инструменте при сравнительно простой кинематической схеме пресса.

Прессы, выпускаемые американскими фирмами («Стокс», «Мортон»), обеспечивают получение сложных деталей благодаря тому, что нижний или верхний пуансоны могут совершать несколько независимых движений. Это несколько усложняет кинематику пресса, но облегчает изготовление инструмента.

Ротационные прессы фирмы «Стокс» выпускают усилием от 40 (4) до 150 (15) *кн* (*Т*) и производительностью соответственно от 750—1500 до 200—300 деталей в 1 *мин*. На прессах можно прессовать одно-, двух- и трехслойные изделия. В СССР ротационные прессы-автоматы для прессования и калибровки контактов успешно эксплуатируют на Рижском электромашиностроительном заводе. Фирма «Мортон» выпускает автоматические прессы усилием 250 (25), 500 (50) и 1000 (100) *кн* (*Т*).

Применение высокопроизводительных автоматических прессов вызвало необходимость использования специального износостойкого прессующего инструмента. Широко распространенные инструментальные стали (ХВГ, Х12М, ШХ15 и др.) имеют стойкость 15—20 тыс. прессовок. Применение азотирования, хромирования наряду с термической обработкой, хотя и повышает стойкость инструмента, но все-таки не обеспечивает необходимого эффекта. Наибольшее распространение получи-

ла в последнее время как в СССР, так и за рубежом твердосплавная оснастка. Матрицы, изготовленные из твердых сплавов (карбид вольфрама с кобальтом), имеют стойкость 100 тысяч деталей и более.

В связи с тем, что механическая обработка твердосплавных матриц представляет значительную трудность, получение необходимого профиля инструмента достигается применением специальных методом электроискровой и электрохимической обработки. В качестве материала электродов при электроискровой обработке используют медь, латунь и графит, при электрохимической обработке — сталь или латунь, а в качестве электролита — раствор поваренной соли.

Производительность станков электроискровой обработки зависит от мощности станка, типа электрода и характера обрабатываемого материала и составляет 0,5—3,0 *г/мин*. Производительность станков электрохимической обработки составляет 0,4—5,0 *мм/мин*.

Наряду с обычными методами холодного прессования получило распространение также так называемое горячее прессование. Горячее прессование совмещает две технологические операции — прессование и спекание. Применяемые при этом режимы процесса (давление и температура прессования) отличаются от аналогичных режимов холодного прессования и спекания.

При оптимальных условиях горячего прессования удается получать брикеты такой плотности, которая недостижима при раздельном ведении процессов прессования и спекания даже при высоких давлениях и температурах и длительном спекании. В табл. 33 приведено сопоставление температуры и длительности спекания при холодном и горячем прессовании [13].

Существуют различные способы электронагрева брикетов в процессе горячего прессования. При работе с графитовой пресс-формой ток пропускают непосредственно через графитовую матрицу, которая является при этом элементом сопротивления. Металлическую матрицу нагревают при помощи электронагревателей для невысоких температур, как правило, трубчатых (типа ТЭН). В ряде случаев применяют также нагрев брикетов токами высокой частоты.

Несмотря на очевидные преимущества, технология горячего прессования не получила широкого распрост-

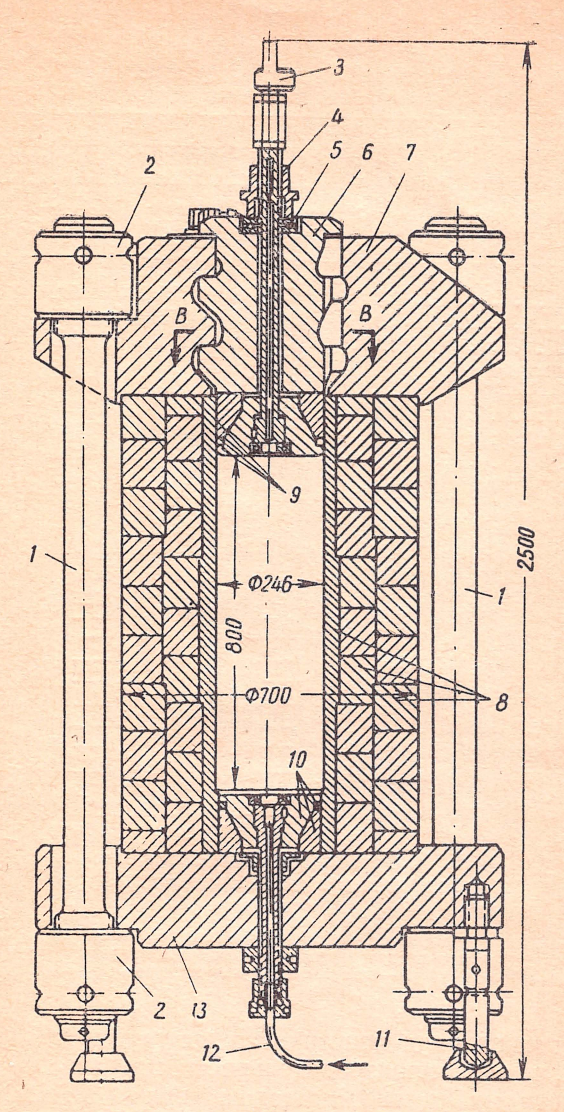



Рис. 8. Гидростат конструкции ЦНИИЧМ:

*1* — шпилька; *2* — гайка; *3* — рым; *4* — гайка затвора; *5* — упорный подшипник; *6* — упорная втулка; *7* — верхняя плита; *8* — корпус пресс-камеры; *9* — верхний затвор; *10* — нижний затвор; *11* — опора; *12* — трубопровод высокого давления; *13* — нижняя плита

Таблица 34

**Сопоставление температуры и длительности спекания при холодном и горячем прессовании**

| Металлический порошок | Температура плавления металла, °C | Горячее прессование | | Спекание после прессования | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | температура, °C | продолжительность, *мин* | температура, °C | продолжительность, *мин* |
| Алюминий . . . . | 658 | 427 | 0,75 | 482 | 15 |
| Бронза . . . . . | 1010 | 843 | 0,75 | 899 | 30 |
| Медь . . . . . . | 1083 | 871 | 0,75 | 954 | 30 |
| Медь — никель — олово (75—8—17) | 1204 | 871 | 0,65 | 1010 | 30 |
| Никель . . . . . | 1455 | 982 | 0,75 | 1093 | 30 |
| Олово . . . . . . | 232 | 171 | 0,75 | 193 | 30 |
| Серебро . . . . . | 960 | 788 | 0,75 | 860 | 30 |
| Карбид вольфрама | — | 1343 | 0,75 | 1427 | 60 |

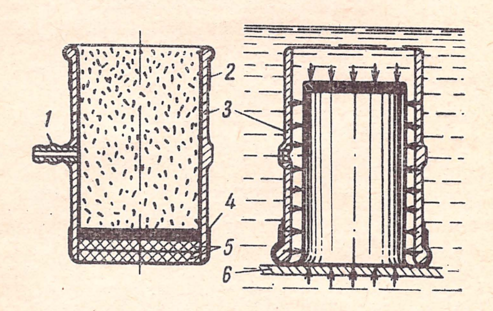



Рис. 9. Формы для гидростатического прессования цилиндрических заготовок:

*1* — штуцер; *2* — резиновая оболочка; *3* — металлическая гильза; *4* — резиновый колпак; *5* — вкладыши; *6* — поддон

ранения из-за ряда конструктивных трудностей и, в частности, низкой производительности процесса. В технологии твердых сплавов методом горячего прессования получают крупные изделия массой в несколько килограммов при 1400—1600° С (в зависимости от содержания кобальта). Этот метод также используют при получении изделий из тугоплавких соединений, в частности матриц из карбида хрома на никелевой связке, применя-

емых в процессе прессования и калибровки металлокерамических деталей.

Для получения крупногабаритных заготовок применяют гидростатическое оборудование. На рис. 8 показан гидростат конструкции ЦНИИЧМ. Диаметр камеры гидростата равен 246 *мм*, рабочее давление составляет 220 *Мн/м²* (2,2 *Т/см²*). Для получения заготовок нужных конфигураций и размеров применяют при гидростатическом прессовании специальные сборные приспособления — формы (рис. 9).

## СПЕКАНИЕ

В связи с тем, что температурный диапазон спекания изделий, полученных из порошков различных элементов, широк, целесообразно применяемые в порошковой металлургии печи для спекания классифицировать в зависимости от температуры на три группы:

1. До 1000° С (для изделий на медной основе).
2. До 1300° С (для изделий на железной или никелевой основе).
3. До 2300° С (для изделий из порошков тугоплавких металлов и соединений).

Печи первой группы, как правило, проходные, высокопроизводительные с сетчатым или ленточным конвейером из нихрома. На рис. 10 показана печь фирмы «Харпер» с сетчатым конвейером, допускающим нагрузку при 900° С до 500 *н/м²* (50 *кГ/м²*). Ширина конвейера (максимальная) 0,6 *м*, высота загрузки деталей в печь 0,3 *м*, производительность печи до 200 *кг/ч*.

Выбор жаропрочного материала для изготовления муфеля в печах этого типа, а также сплавов сопротивления для нагревательных элементов не представляет трудностей.

В частности, для сварных конструкций используют стали Х18Н9Т, Х23Н18; для литых 1Х13Л, Х18Н9ТЛ, Х25ТЛ; для сплавов сопротивления Х13Ю4, Х25Н20, Х20Н80.

При использовании эндотермического газа в печах, работающих при 700—800° С (спекание бронзографитовых деталей), необходимо учитывать возможность протекания реакции разложения СО, содержащемся в этом газе:

$$2CO = CO_2 + C. \qquad (37)$$

При отсутствии муфеля в печи выделяющийся в процессе реакции сажистый углерод, откладываясь на нагревателях и кладке печи, способен вызвать их быстрое разрушение.

Печи спекания с рабочей температурой до 1300° С преимущественно проходные: при небольшой произво-

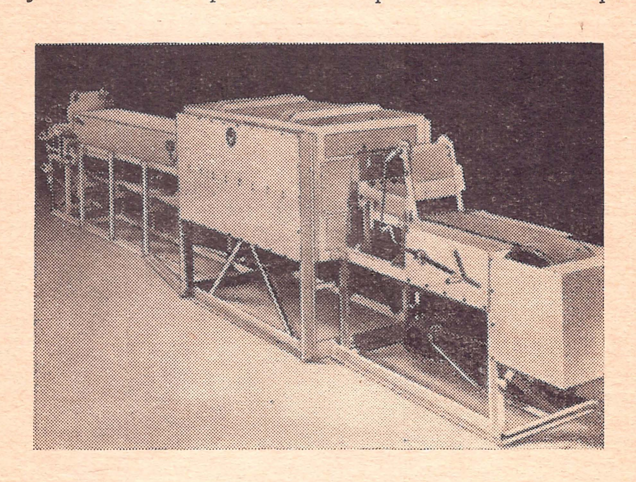


Рис. 10. Печь фирмы «Харпер»

дительности — толкательного типа, при высокой производительности — с шагающим или роликовым подом. Нагреватели в этих печах изготавливают из сплавов 0Х23Ю5, Х27Н70Ю3, 0Х27Ю6, молибдена, карборунда.

Железохромалюминиевые сплавы 0Х23Ю5 (максимальная рабочая температура 1150° С) и 0Х27Ю5 (максимальная рабочая температура 1200° С), а также хромникельалюминиевый сплав Х27Н70Ю3 (максимальная рабочая температура 1200° С) могут эксплуатироваться в углеродсодержащих атмосферах после предварительного окисления на воздухе при 1150° С в течение 3—4 суток для образования устойчивой окисной пленки.

Молибденовые нагреватели (максимальная рабочая температура 1800° С) эксплуатируются только в атмосфере водорода или диссоциированного аммиака, а также в вакууме. Карборундовые нагреватели наиболее

успешно эксплуатируются в окислительной атмосфере при максимальной рабочей температуре 1400° С. Более подробно вопросы применения и расчета нагревателей в электрических печах спекания изложены автором в работе [35].

На рис. 11 показана толкательная муфельная печь спекания типа ОБ-126. Печь имеет литой жаропрочный муфель из стали Х25Н19СЛ. Нагревателями служат

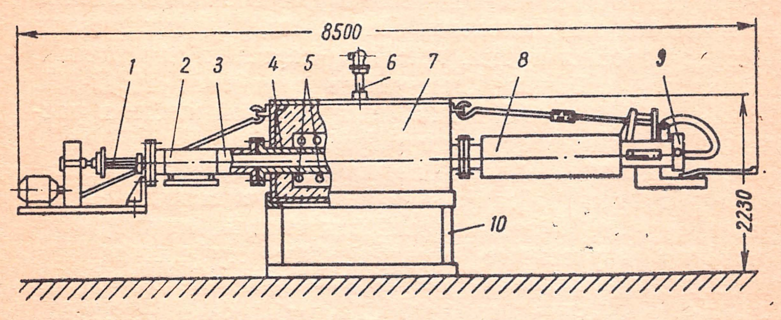



Рис. 11. Печь спекания ОБ-126:

*1* — винтовой толкатель; *2* — загрузочная дверца; *3* — загрузочный патрубок; *4* — муфель; *5* — силитовые нагреватели; *6* — термопара ТПП-2; *7* — корпус; *8* — разгрузочный рукав; *9* — разгрузочная дверца; *10* — подставка

карборундовые (силитовые) стержни (12 штук). Производительность такой печи 18—20 *кг/ч*; рабочая температура 1150° С (лимитируется стойкостью муфеля). Изделия транспортируют через печь в поддонах из графита марки ГМЗ.

Печь спекания фирмы «Эбнер» с шагающим подом имеет молибденовые нагреватели, допускающие максимальную температуру 1350° С. Печь длиной 20, 25 *м* имеет две шлюзовые камеры, один холодильник со стороны загрузки и два холодильника со стороны выгрузки, камеру для выжигания пластификатора, камеру спекания с шагающим подом. Рабочее пространство зоны спекания имеет следующие размеры: ширина 480 *мм*, высота 200 *мм*, длина 3000 *мм*.

Мощность в камере выжигания пластификатора составляет 32 *квт*, в камере спекания 55 *квт*. Рабочее напряжение печи регулируется при помощи трансформаторов в пределах 12—34 *в*.

Зигзагообразные молибденовые нагреватели, размещенные на своде камеры спекания, разделены на две зоны, каждая из которых регулируется индивидуальным терморегулятором. Изделия спекают в сварных поддонах из листовой нержавеющей стали. Защитной атмосферой служит диссоциированный аммиак, который получают в диссоциаторе, входящем в комплект печи.

Наряду с проходными печами для спекания изделий на железной или никелевой основе, содержащих в своем составе порошки хрома, кремния, марганца или титана, применяют садочные вакуумные печи типа ЦЭП-301. Печи имеют нагреватель из молибденовой жести и рассчитаны на температуру до 1300° С.

Для спекания изделий из порошков тугоплавких металлов применяют как проходные, так и садочные печи разных типов. В промышленности твердых сплавов используют двухзонные электрические муфельные печи [36].

В первой зоне (до 1000° С) применяется стальной муфель с нихромовым нагревателем, во второй зоне (1400—1550° С) — муфель из электроплавленого алунда с добавкой огнеупорной глины в качестве связующего материала. Нагреватель выполнен из молибденовой ленты толщиной 0,8—1,0 *мм* или проволоки диаметром 1,0—2,0 *мм*, которые намотаны на муфель. Муфель с нагревателями устанавливают в кожухе печи. Тепловая изоляция выполняется из ультралегковесного кирпича и засыпки из прокаленного технического глинозема, имеющих наилучшие теплоизоляционные свойства при высокой температуре и при наличии водорода в кожухе печи. Водород, обладая большой теплоемкостью и подвижностью, значительно увеличивает тепловые потери кладки, если в ней имеются крупные поры. Мелкие поры глинозема и закрытые поры ультралегковеса позволяют сохранять их хорошие теплоизолирующие свойства в присутствии водорода.

К кожуху печи примыкают загрузочный и разгрузочный патрубки. Спекаемые изделия загружают в графитовые лодочки и в них проталкивают при помощи толкателя через печь. Температуру печи измеряют термопарами: в первой зоне — хромель-алюмелевой, во второй — вольфрам-молибденовой.

Для получения температур до 2300° С применяют графито-трубчатые печи. Печь состоит из наружного металлического кожуха толщиной 3—5 *мм*, чаще круглого диаметром 500—700 *мм*, с торцовыми крышками толщиной 10—20 *мм*. По оси горизонтально расположенного цилиндрического кожуха проходит графитовая нагревательная труба, внутренняя полость которой является рабочим пространством печи. К трубе подводят электрический ток низкого напряжения (10—20 *в*). Нагревательный материал обычно загружают в печь в графитовых лодочках и механическим толкателем или вручную постепенно продвигают через печь. Нагревательные трубы с внутренним диаметром 75—130 *мм* и длиной 1—1,5 *м* обычно вытачивают из графитизированных электродов ЭГ-0 и ЭГ-1, применяемых для дуговых плавильных печей.

Для спекания так называемых металлургических полуфабрикатов из порошков вольфрама и молибдена, подлежащих в дальнейшем обработке давлением (ковке, прокатке), применяют индукционные водородные или вакуумные печи.

В индукционных печах без железного сердечника нагреваемый металл помещают в переменное магнитное поле, создаваемое переменным током, подведенным к индуктору (катушке) печи.

При пересечении металла магнитным потоком в нем индуктируется э. д. с. в плоскости, перпендикулярной оси магнитного потока. Электродвижущая сила индукции создает в металле вихревые токи (токи Фуко), нагревающие металл. Наведенный в изделии переменный ток вследствие поверхностного эффекта оттесняется к поверхности и практически протекает лишь в тонком поверхностном слое.

Толщина поверхностного слоя, в котором при индукционном нагреве выделяется основное количество тепла (90%), называется глубиной проникновения тепла. Остальная масса изделия нагревается вследствие теплопроводности металла.

Глубина проникновения тока ($\delta$, *мм*) может быть найдена по следующей формуле:

$$\delta = 50,3 \sqrt{\frac{\rho_t}{\mu_t f}}, \tag{38}$$

где $\rho_t$ — удельное сопротивление материала при данной температуре, *ом · мм²/м*;

$\mu_t$ — магнитная проницаемость материала при данной температуре, для большинства цветных металлов равная 1;

$f$ — частота переменного тока, *пер/сек*.

Из формулы видно, что глубина проникновения тока тем больше, чем больше удельное сопротивление материала и чем меньше его магнитная проницаемость и частота переменного тока.

Отсутствие магнитопровода в индукционных печах без железного сердечника создает большой магнитный поток рассеяния и, следовательно, большое индуктивное сопротивление печи. При этом коэффициент мощности ($\cos\varphi$) бывает очень низким (0,03—0,20). Для повышения $\cos\varphi$ в цепь питания индуктора включают конденсаторные батареи.

Для питания бессердечниковых печей используют преимущественно машинные преобразователи частоты мощностью от 1 до 1000 *квт* и с выходной частотой от 500 до 10000 *пер/сек*. Машинный преобразователь состоит из асинхронного двигателя и генератора индукторного типа. Преобразователи мощностью до 100 *квт* обычно изготовляют в одном корпусе.

Ламповые (электронные) генераторы изготавливают на частоту от 500 до 10000000 *пер/сек* и применяют для нагрева тонких изделий и при поверхностной закалке.

## ПОЛУЧЕНИЕ КОНТРОЛИРУЕМЫХ АТМОСФЕР

### *Общие закономерности взаимодействия газовых атмосфер в процессе спекания*

Условия спекания, а также термообработки различных по своему составу и свойствам металлокерамических изделий требуют применения разнообразных типов защитных газовых атмосфер, что в свою очередь приводит к необходимости изучения физико-химической сущности процессов взаимодействия этих атмосфер с металлами и сплавами. В связи с этим газовые защитные атмосферы получили в литературе название «контролируемые атмосферы», поскольку при выборе состава того

или иного типа атмосферы определяющим является создание таких условий взаимодействия реагентов, при которых термодинамически возможен только заданный процесс, в частности восстановление окислов, науглероживание, обезуглероживание и т. п.

Нахождение равновесного состава контролируемой атмосферы в зависимости от температуры спекания для данного металла или сплава является одной из основных задач технологического процесса спекания металлокерамических деталей. При решении этой задачи определяют константу реакции $K_p$ и термодинамический потенциал $\Delta G_T^0$, *дж/моль* (*кал/моль*), и строят диаграмму их температурной зависимости. Состояние системы определяют минимальным значением величины термодинамического потенциала. Система находится в равновесии при $\Delta G_T^0 = 0$.

Термодинамический потенциал связан с постоянной равновесия зависимостью

$$\Delta G_T^0 = -RT \lg K_p.$$

Система находится в равновесии при $K_p = 1$ ($\lg K_p = 0$). Построенные таким образом диаграммы равновесия в координатах $\Delta G^0 - T$ или $\lg K_p - T^{-1}$ для различных элементов позволяют определить условия их взаимодействия с атмосферой при данных условиях спекания, иными словами определить потенциал реакции, обозначаемый

$$\Delta K = K' - K_p,$$

где $K'$ и $K_p$ — соответственно заданное и равновесное содержание реагента в контролируемой атмосфере. Например, в системе $H_2$—$H_2O$ ее окислительный потенциал будет определяться для данного элемента как

$$\Delta H_2O = (H_2O) - p_{H_2O},$$

где $(H_2O)$ и $p_{H_2O}$ — соответственно данное объемное содержание водяного пара в газовой атмосфере и равновесное парциальное давление его при данной температуре.

Нетрудно установить, что при $\Delta H_2O > 0$ атмосфера при данных условиях будет иметь окислительный потенциал, а при $\Delta H_2O < 0$ — восстановительный. При

$\Delta\, H_2O = 0$, т. е. при $(H_2O) = p_{H_2O}$, система, как указывалось выше, находится в равновесии ($K_p = 1$, $\lg K_p = 0$ и $\Delta G_T^0 = 0$).

При спекании металлических изделий возможны процессы окисления и восстановления, науглероживания и обезуглероживания спекаемых порошков.

Процесс восстановления окислов металлов при спекании, без которого невозможно обеспечить необходимый контакт между частицами порошка или смеси порошков, протекает по следующим основным реакциям:

1. В атмосфере $O_2$—$N_2$ с разной степенью разрежения:

$$Me_xO_y \rightleftarrows xMe + yO_2; \quad (39)$$

$$K_p = p_{O_2}.$$

2. В атмосфере $H_2$—$H_2O$—$N_2$ с различным суммарным парциальным давлением ($p_{H_2} + p_{H_2O} \leqslant 1{,}0$):

$$Me_xO_y + yH_2 \rightleftarrows xMe + yH_2O; \quad (40)$$

$$K_p = p_{H_2O}/p_{H_2}.$$

3. В атмосфере $CO$—$CO_2$—$N_2$ с различным суммарным парциальным давлением ($p_{CO} + p_{CO_2} \leqslant 1{,}0$):

$$Me_xO_y + yCO \rightleftarrows xMe + yCO_2; \quad (41)$$

$$K_p = p_{CO_2}/p_{CO}.$$

А. А. Шмыков построил диаграмму равновесия (рис. 12) в координатах $\lg K_p$—$T^{-1}$, определяющую характер взаимодействия контролируемых атмосфер с металлами в зависимости от температуры [37].

Анализ указанной диаграммы показывает, что для таких элементов, как никель, кобальт, медь, восстановление окислов достигается при достаточно низкой температуре как в атмосфере $CO$—$CO_2$—$N_2$, так и в атмосфере $H_2$—$H_2O$—$N_2$ при высоком равновесном содержании окисляющего элемента $H_2O$ или $CO_2$. Окислы железа, вольфрама, молибдена восстанавливаются при более низком равновесном содержании $H_2O$ или $CO_2$. Окислы хрома, кремния, марганца восстанавливаются только в атмосфере $H_2$—$H_2O$—$N_2$ при высокой температуре и предельно допускаемой степени осушки (точка росы —40—

60° С). Окислы циркония, алюминия, бериллия могут восстанавливаться в водороде только в присутствии геттеров — веществ, обладающих большим сродством к кислороду, чем взаимодействующий элемент.

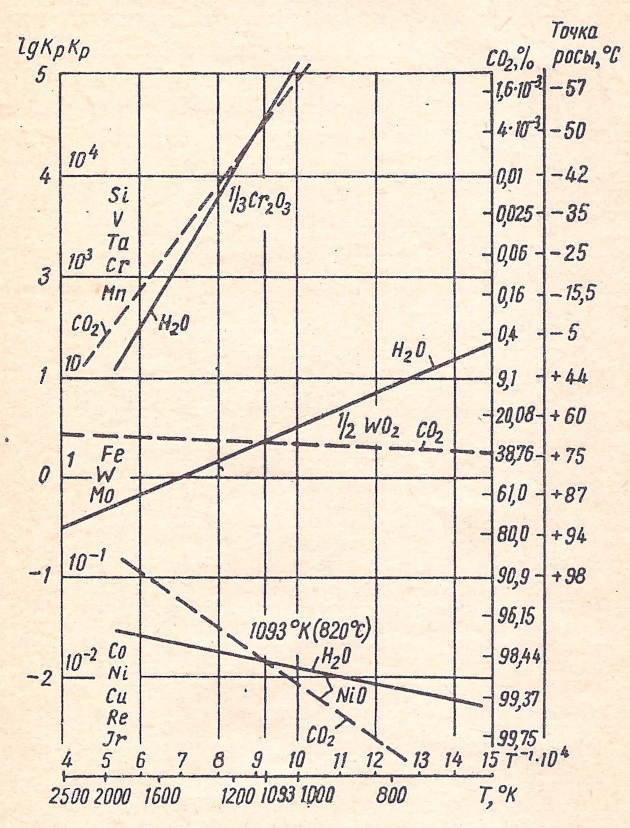



Рис. 12. Диаграмма равновесия систем $H_2$—$H_2O$ и $CO$ — $CO_2$ с металлами

Следует отметить, что для никеля, кобальта и меди равновесное содержание $H_2O$ и $CO_2$ с повышением температуры уменьшается, для хрома, кремния, марганца равновесное содержание $H_2O$ и $CO_2$ с повышением температуры увеличивается; для железа, вольфрама, молибдена с повышением температуры равновесное содержание $CO_2$ уменьшается, а $H_2O$ увеличивается.

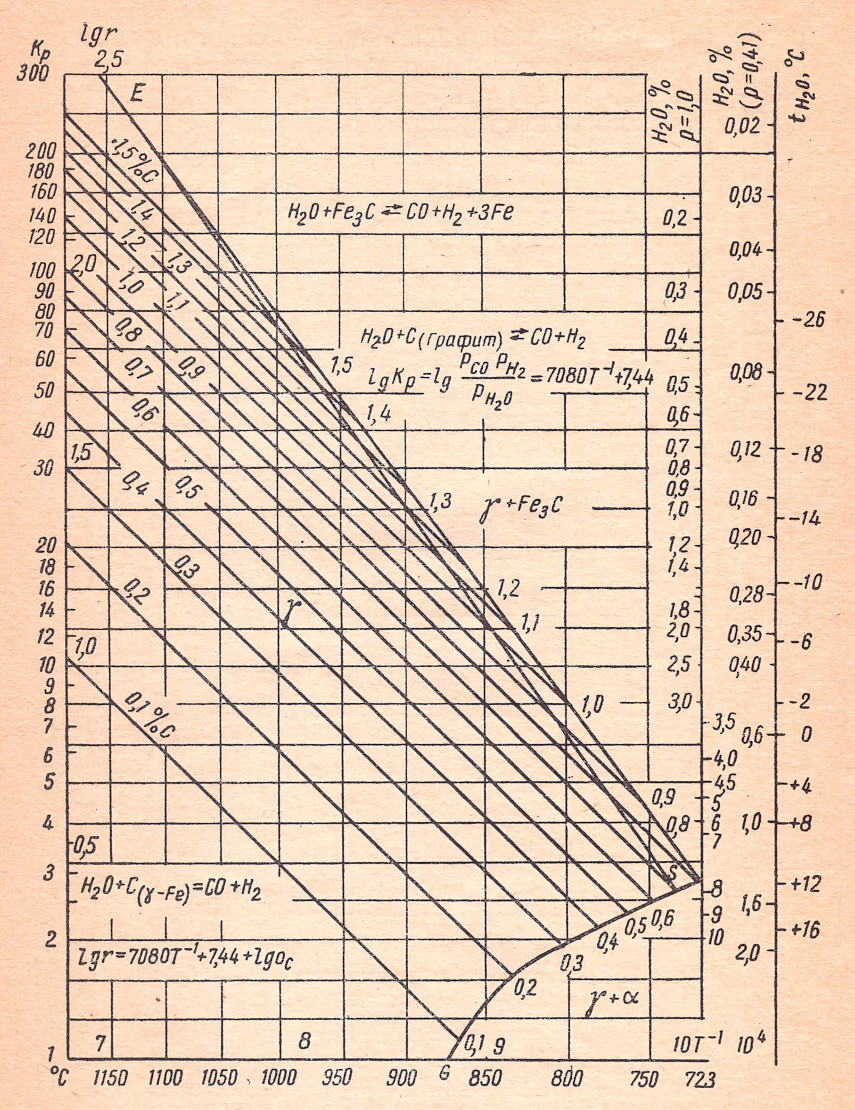



Рис. 13. Диаграмма равновесия системы $CO—H_2—H_2O—C_{\gamma\text{-}Fe}$

При 820° С (1093° К) для всех элементов постоянные равновесия реакций (34) и (35) одинаковы и кривые равновесия обеих реакций на диаграмме пересекаются. Это является следствием протекания реакции водяного газа:

$$CO + H_2O \rightleftarrows CO + H_2O$$

$$\lg K_p = -1690\ T^{-1} + 1{,}546.$$

Содержащийся в спекаемых порошках углерод (графит) взаимодействует с защитной атмосферой по схеме:

$$H_2O + C = CO + H_2; \qquad (42)$$

$$K_p = \frac{p_{CO} \cdot p_{H_2}}{p_{H_2O}};$$

в случае растворенного в аустените углерода

$$K'_p = \frac{r}{a_C},$$

где $a_C$ — активность углерода.

Для константы приведенной реакции А. А. Шмыков вывел уравнение зависимости ее от температуры:

$$K_p = -7080\ T^{-1} + 7{,}440. \qquad (43)$$

Это уравнение было положено в основу построения диаграммы, приведенной на рис. 13 [38].

Диаграмма построена в координатах $\lg r - 1/T$; для свободного графита $\lg K_p = \lg r$, так как $a_C = 1$.

В диаграмме имеются две шкалы для системы:

$$p_{H_2} + p_{H_2O} + p_{CO} = 1 \text{ и } p_{H_2} + p_{H_2O} + p_{CO} = 0{,}41.$$

Анализируя систему $CO—H_2—H_2O—C$, можно установить на диаграмме три равновесные области:

1) науглероживания ($\gamma + Fe_3C$);

2) равновесного состава атмосферы для стали с определенной концентрацией углерода в аустените и одновременно обезуглероживания стали с большим содержанием углерода в аустените ($\gamma$);

3) обезуглероживания до чистого феррита ($\gamma + \alpha$).

При выборе типа контролируемой атмосферы для спекания металлокерамических деталей целесообразно пользоваться приведенными диаграммами равновесия.

*Водород.* До последнего времени водород был наиболее распространенной атмосферой при спекании металлокерамических деталей. Особенно широкое применение водород получил при спекании твердых сплавов, изделий и заготовок из тугоплавких металлов и соединений.

Водород обладает наиболее высоким восстановительным потенциалом, поэтому реакция восстановления окислов металлов в присутствии водорода протекает особенно активно. Кроме того, водород способствует активному рафинированию металла и не вносит нежелательных примесей (например, углерод). В технологии порошковой металлургии вольфрама, молибдена, хрома водород, так же как и вакуум, является надежной защитной атмосферой.

Полученный из воды методом электролиза водород проходит сложную систему осушки и очистки, целью которых является уменьшение содержания в газе $H_2O$ и $O_2$ [39].

Водород в баллонах, в соответствии с ГОСТ 3022—45, должен содержать $\geqslant 99{,}5\%$ $H_2$ и $\leqslant 0{,}5\%$ $O_2$. Содержание влаги для несжатого водорода может составлять 0,25 *г/см*³, для сжатого в баллонах 1 *г/см*³.

Исходный газ поступает во внешнюю полость теплообменника, где подогревается до температуры не более 80° С. Из теплообменника газ поступает в очистительную колонку. Здесь на палладиевом катализаторе происходит реакция гидрирования

$$H_2 + {}^1/{}_2O_2 = H_2O + 10840 \text{ кдж/м}^3. \qquad (44)$$

Влажный газ, подогретый в электрокалорифере до 250—300° С, поступает в силикагелевый осушитель, откуда попадает во внутреннюю полость теплообменника и отдает часть тепла газу, входящему в установку, нагревая его до 80° С. Из внутренней полости теплообменника газ идет в трубчатый холодильник и камеру охлаждения, а затем в силикагелевый осушитель, где осушается до точки росы (—40 ÷ 50° С).

В установках производительностью до 20 *м*³/*ч* холодильную камеру с фреоновым агрегатом не устанавливают. Содержание кислорода после очистки не превышает 0,005%. Объем силикагелевых осушителей рассчитан

на 8 *ч* работы. По истечении этого времени силикагелевый осушитель переключают на регенерацию, а осушитель служит для окончательной осушки газа перед выходом из установки.

При очистке по этой схеме азота или аргона в установку поступают газы с добавкой небольшого количества водорода из баллона. В остальном схема установки та же, что и для очистки водорода. Содержание водорода в очищенном азоте составляет $\leqslant 3\%$.

*Эндотермический газ.* Получил широкое распространение как в СССР, так и за рубежом, применяется в порошковой металлургии железа, меди, никеля, а также при термообработке нержавеющих сталей и цветных металлов. В СССР выпуск эндотермических установок конструкции ВНИИЭТО освоил Чадыр-Лунгский завод электротермического оборудования (Молдавская ССР). За рубежом наиболее широкое применение получили установки фирм «Хэви-Дьюти» и «Линдберг».

Стоимость эндотермического газа более чем в 10 раз ниже стоимости водорода. Получается он в процессе крекирования (неполного сжигания) природного газа.

Как известно, при использовании природного газа, состоящего из 92,4% $CH_4$; 1,6% $H_2$; 1% $CO$; 0,6% $O_2$, для получения тепла теоретическое количество воздуха, необходимое для процесса сжигания, составляет $\sim 10$ *м*³ на 1 *м*³ газа (удельная масса природного газа 0,554 *кг/м*³). На практике это количество воздуха берется с избытком, выражающимся коэффициентом ($\alpha$), который составляет 1,05—1,1.

При неполном сжигании углеводородных газов, которое имеет место при получении защитных атмосфер, коэффициент колеблется в зависимости от типа атмосферы от 0,25—0,35 для эндотермического газа до 0,6—0,9 для экзотермического газа.

Процесс сжигания метана с недостатком воздуха протекает в две стадии (при 1050° С).

В первой стадии кислород газовоздушной смеси взаимодействует с метаном по реакции полного горения:

$$CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O. \qquad (45)$$

Во второй стадии избыточный метан взаимодействует с образовавшимися в первой стадии $CO_2$ и $H_2O$:

$$CH_4 + CO_2 = 2CO + 2H_2; \qquad (46)$$

$$CH_4 + H_2O = CO + 3H_2. \qquad (47)$$

Для увеличения реакционной поверхности в процессе крекинга метана реторта заполнена катализатором ГИАП-3.

Верхнюю часть реторты охлаждают водой, чтобы не допустить разложения CO и выделения сажи. При этом газ сразу переходит в зону низких температур ( $\sim 300°$ C) и затем в трубчатом холодильнике охлаждается до нормальной температуры.

Состав эндотермического газа следующий: 40% $H_2$; 40% $N_2$; 20% CO. Точка росы 0 — (—5)° С. При точке росы 0°С в газе содержится 6,5 *г/м*³ воды.

*Экзотермический газ*. Применяется в порошковой металлургии значительно реже, преимущественно для низкотемпературного спекания порошков цветных металлов типа бронз, латуней и т. п. (при $\alpha=0{,}6$), а также для продувки печей нейтральным газом перед пуском или остановкой (при $\alpha=0{,}9$).

Экзотермический газ получают по следующей схеме: природный газ поступает в установку из газопровода через регулятор давления. Давление газа на входе в установку должно находиться в пределах 3000—3500 *н/м*² (300—350 *мм вод. ст.*). Газ проходит через ротаметр, регулятор нулевого давления и поступает в смеситель, где смешивается с воздухом, поступающим через фильтр из атмосферы.

Воздух из атмосферы и газ из регулятора нулевого давления засасываются в смеситель за счет разрежения, создаваемого газодувкой. Затем приготовленная газовоздушная смесь газодувкой подается в горелку камеры сжигания, перед которой установлен пламегаситель.

После сжигания смеси продукты горения поступают в водоохлаждаемый трубопровод для предварительного охлаждения, а затем в трубчатый холодильник, где охлаждаются до 25—35° С.

Состав получаемой атмосферы для использования при спекании следующий, % (точка росы $+25 \div 30°$ С при $\alpha=0{,}9$):

при $\alpha=0{,}6$

| CO | $CO_2$ | $CH_4$ | $H_2$ | $N_2$ |
|---|---|---|---|---|
| 10—12 | 4—6 | 0,5—1,0 | 15—20 | Ост, |

при $\alpha=0{,}9$

| CO | $CO_2$ | $H_2$ | $N_2$ |
|---|---|---|---|
| 0,5—1 | 10 | 0,5—1 | Ост, |

*Диссоциированный аммиак.* Применяется при спекании металлокерамических изделий, в частности в печах с молибденовыми нагревателями.

Диссоциированный аммиак содержит 75% $H_2$ и 25% $N_2$. При наличии установки для дожигания водорода его количество в газе может быть уменьшено до 30%, что значительно облегчает эксплуатацию оборудования, в особенности крупных безмуфельных печей спекания.

Процесс получения диссоциированного аммиака заключается в следующем. Жидкий аммиак из баллона через фильтр подают в испаритель. Отсюда газообразный аммиак, пройдя маслоотделитель, регулятор давления, регулирующий кран и теплообменник, направляется в реторту диссоциатора, наполненную дисперсным катализатором. Реторта обогревается извне электрическим нагревателем. Горячая смесь газов, состоящая из 75% $H_2$ и 25% $N_2$, поступает в теплообменник, где отдает часть тепла газообразному аммиаку, остальное тепло утилизируется в испарителе и расходуется на испарение жидкого аммиака. Для этого в испарителе предусмотрен змеевик.

Осушка газа проводится в блоке силикагелевых осушителей до точки росы (—40)—(—50)° С.

Реакция диссоциации имеет следующий вид:

$$2NH_3 = N_2 + 3H_2. \qquad (48)$$

Из одного баллона жидкого аммиака можно получить до 240 *м*³ газа.

*Конвертированный природный газ.* Получается путем паровой конверсии природного газа и имеет в своем составе 73—75% $H_2$; 16—20% $CO$; 6—8% $CO_2$.

Конвертированный газ используют при получении железного порошка, а также в качестве защитной атмосферы при спекании металлокерамических изделий (например, на Броварском заводе порошковой металлургии). Технологическая схема получения конвертированного газа показана на рис. 14.

В печь конверсии *1* природный газ и водяной пар поступают из цеховых коллекторов. Пройдя газопровод и паропровод, на которых установлены регулирующие элементы *2*, газ и пар попадают в общий трубопровод, где происходит их смешивание. Перед поступлением в реактор печи паро-газовая смесь проходит через теплооб-

менник *3*, где она подогревается до 400—500° С за счет утилизации тепла горячего конвертированного газа, выходящего из реактора. Реактор печи конверсии представляет собой систему из 8—10 труб, расположенных вдоль рабочего пространства печи, имеющего температуру 1150—1200° С.

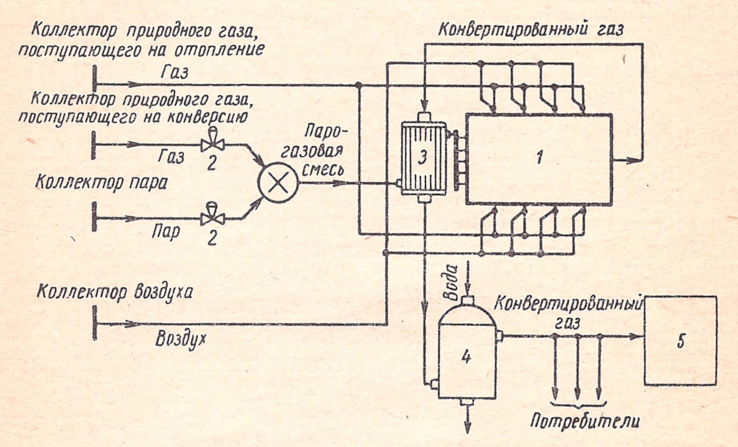



Рис. 14. Технологическая схема получения конвертированного природного газа:

*1* — печь конверсии; *2* — регулирующие элементы; *3* — теплообменник; *4* — скруббер охлаждения; *5* — газгольдер

Трубы реактора заполнены катализатором типа ГИАП-3. При прохождении парогазовой смеси через реактор в реакционных зонах могут протекать следующие основные реакции:

$$CH_4 + H_2O = CO + 3H_2; \quad (49)$$

$$CH_4 + 2H_2O = CO_2 + 4H_2; \quad (50)$$

$$CH_4 = C + 2H_2. \quad (51)$$

С точки зрения качества конвертированного газа наиболее желательна реакция (49), все продукты которой являются газами-восстановителями. Однако эта реакция возможна только при определенном стехиометрическом соотношении между метаном и паром и протекает при температуре выше 1200° С, получить которую в реакционном пространстве печи конверсии не представляется воз-

можным из-за опасности выхода из строя металлических труб.

Реакция (50) протекает при избытке пара и при более низкой температуре, чем реакция (49). Реакция (51) протекает при недостаточном количестве пара и сопровождается выделением сажи в порах катализатора, что резко ухудшает его реакционную способность.

На Броварском заводе порошковой металлургии процесс конверсии осуществляется при 1000—1100° С, а соотношение между расходом пара и газа несколько превышает стехиометрическое соотношение по реакции (49). Благодаря этому исключается возможность выпадания сажи в пространстве, заполненном катализатором, однако содержание окисляющих продуктов реакции ($H_2O$, $CO_2$) при этом несколько увеличивается.

После выхода из реактора конвертированный газ проходит последовательно через теплообменник *3*, скруббер охлаждения *4* и затем поступает к потребителю. В качестве резервной емкости используется газгольдер *5*. Для отопления печей конверсии используют природный газ. Каждая печь оборудована восемью горелками типа «труба в трубе».

Для того чтобы предотвратить обезуглероживание деталей в процессе спекания в атмосфере влажного конвертированного газа, на Броварском заводе порошковой металлургии применяют защитные углеродсодержащие засыпки.

ГЛАВА 4

# НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ В ПОРОШКОВОЙ МЕТАЛЛУРГИИ

Интенсивное развитие атомной и космической техники, повышение параметров работы паровых и газовых турбин привели к необходимости создания новых материалов, способных работать в условиях очень высоких температур, иногда в сочетании с высокими скоростями.

Ниже приведены рабочие температуры (°С) некоторых конструкций, узлов и деталей современных турбин, ракет и управляемых снарядов [40]:

| | |
|---|---|
| Передние кромки и носовые конусы космических кораблей при их движении с большой скоростью в плотных слоях атмосферы в течение нескольких секунд (до 30 *сек*) | 5000 |
| Ракетные двигатели с теплообменником, работающие на газообразном рабочем веществе, а также двигатели, работающие на твердом ракетном топливе | 2760 |
| Спутники с человеком на борту, ракетный ускоритель и планирующие снаряды дальнего действия | 1650 |
| Камера сгорания турбореактивного двигателя (ТРД), сопло, стабилизаторы пламени и камеры сгорания прямоточного воздушно-реактивного двигателя, где указанная температура сохраняется в течение нескольких секунд или минут | 1370 |
| Детали прямоточного воздушно-реактивного двигателя, где напряжение ниже, чем в турбореактивном двигателе | 1090 |
| Лопасти газовой турбины, сопло и камеры сгорания турбореактивного двигателя | 980 |
| Секция компрессора и диски турбины турбореактивного двигателя, камеры сгорания системы дожигания этого двигателя и секции охладителя прямоточного воздушного реактивного двигателя | 820 |
| Различные детали двигателей самолетов, входное отверстие и лопасти паровой турбины | 650 |

Таким образом, повышение жаропрочности сплавов, которое достигается обычными классическими методами легирования, уже не всегда удовлетворяет требованиям современной техники.

Чтобы получить представление о новых принципах упрочнения металлокерамических материалов, рассмотрим в общем случае механизм разупрочнения металлов при нагреве [41].

В кристаллических телах, какими являются металлы, атомы располагаются в пространстве закономерно, образуя правильные кристаллические решетки. Закономерность в расположении атомов определяет многие характерные свойства металлов.

Не менее важной особенностью кристаллической решетки, также обусловленной закономерным расположением атомов, является однородность строения. Это означает, что любой атом имеет одинаковое число соседей и их взаимное расположение тоже одинаково. Однородность строения в свою очередь является причиной того, что во всех точках кристаллического тела физические и химические свойства одинаковы, в частности постоянен уровень потенциальной энергии кристаллической решетки в отличие от аморфных тел, имеющих беспорядочное расположение атомов в пространстве и, следовательно,

различные физико-химические свойства в разных точках тела.

Чтобы вывести атомы из узлов решетки, переместить их в новое положение, необходимо затратить работу для преодоления внутренних сил связи. Меньшая часть этой работы идет на увеличение потенциальной энергии смещенных атомов, большая превращается в тепло. Независимо от причины, вызвавшей смещение атомов, потенциальная энергия решетки всегда оказывается повышенной. Такое состояние неустойчиво и связано с искажением решетки, т. е. с изменением расстояний между узлами. Указанные нарушения кристаллического строения, вызывающие ослабление межатомных связей и, в конечном итоге, разупрочнение металла, особенно возрастают с повышением температуры, достигая максимума при температуре плавления металла, а также заметно возрастают с увеличением времени пребывания материала в состоянии деформации. Например, разрушающее напряжение хромомолибденововольфрамовой стали, имеющей предел прочности при комнатной температуре 900 *Мн/м*² (90 *кГ/мм*²), с увеличением выдержки при 550° С до 1000 и 10000 *ч* уменьшается соответственно до 300 (30), 200 (20) *Мн/м*² (*кГ/мм*²).

К числу основных причин, вызывающих искажение кристаллической решетки, относят в настоящее время примеси и дислокации.

В зависимости от природы примесей, а также от условий попадания в металл они или растворяются в металле, или находятся в виде включений. Сравнительно небольшие атомы таких элементов, как углерод, водород, азот, располагаются в решетке железа, никеля, кобальта между атомами основного металла. При этом образуются так называемые растворы внедрения. В большинстве же случаев атомы примесей располагаются в узлах кристаллической решетки, замещая в них атомы металла-основы. Такие растворы называются растворами замещения. Присутствие посторонних атомов вызывает искажение кристаллической решетки, которое тем больше, чем сильнее отличаются между собой растворенные атомы от атомов растворителя. Например, если никель содержит 0,005% S, то этого достаточно, чтобы пластичный металл сделался хрупким.

Искажение кристаллической решетки происходит и в

том случае, когда атом (атомы) с повышением кинетической энергии, преодолевая межатомные силы сцепления, выходит из равновесного состояния. Такое явление носит название дислокации. Общее количество дислокаций в реальных металлах зависит от состояния металла и может колебаться в пределах нескольких порядков. При этом растворенные в процессе легирования атомы представляют собой сравнительно слабое препятствие движению дислокаций в процессе деформации.

Для достижения более высокой степени жаропрочности металлических сплавов был найден резерв в виде получения так называемых дисперсионно твердеющих материалов (в случае литого сплава) и дисперсионно упрочненных (в случае металлокерамического материала). Дисперсные частицы в металлической основе препятствуют движению дислокаций, а также протеканию процесса собирательной рекристаллизации. В ряде случаев для дисперсионно твердеющих материалов температура начала рекристаллизации достигает 0,7—0,8 $T_{пл}$ вместо 0,4 $T_{пл}$.

Классическим дисперсионно упрочненным металлокерамическим материалом служит САП, созданный в 1948—1949 гг. в Швеции. Создание этого материала на основе алюминия позволило повысить его рабочую температуру до 400—500° С, в то время как для лучших алюминиевых сплавов эта температура не превышает 250—300° С. Высокая жаропрочность САП объясняется его особым строением. Когда алюминиевая пудра, полученная размолом порошка алюминия в шаровой мельнице, подвергается прессованию и экструзии (или прокатке), поверхностная пленка окисла, обволакивающая каждую частицу порошка, разрушается, и в местах разрыва происходит сварка частиц чистого металла, что обеспечивает прочность их сцепления. Благодаря сильной измельченности частиц металла их поверхность очень велика, и в сплаве находится большое количество окислов алюминия (10—20%) в виде поверхностной пленки. Дисперсионное упрочнение также может быть осуществлено механическим смешиванием порошков металла с размерами частиц 1 *мкм* и менее и порошков окисла с размерами частиц $<0,1$ *мкм*.

При дисперсионном упрочнении никелевого порошка можно получить более высокую прочность, чем при дис-

персионном твердении никелевых литых сплавов. Материал готовили механическим смешиванием никелевого порошка и порошка окиси алюминия с последующим брикетированием, спеканием и экструзией.

При дисперсионном упрочнении вольфрама применяют порошок окиси тория, который повышает срок службы вольфрамовой проволоки в лампах накаливания (так называемый непровисающий вольфрам).

Наряду с дисперсионным упрочнением новые материалы в порошковой металлургии получают упрочнением металлическими волокнами. При этом используется влияние так называемого масштабного фактора. Чем меньше кристалл, тем менее вероятно, что в его объеме появится дефект кристаллического строения, влияющий на прочность. Это предположение подтверждается тем, что искусственно выращенные крупные нитевидные кристаллики не сохраняют высоких механических свойств: уже при толщине $>25$ *мкм* прочность «усов» железа не отличается от прочности обычного технического железа.

При создании волокнисто-упрочненных материалов используют бездефектные волокна, связанные каким-либо металлическим, пластмассовым или керамическим наполнителем. Разработаны, например, такие композиции: нержавеющая сталь, армированная нитями вольфрама; никель с усами окиси алюминия и др. В некоторых случаях получены очень высокие результаты. Например, резко повышается долговечность технического титана, армированного молибденовой проволокой (10% объемн.).

Применение в качестве армирующей фазы нитевидных кристаллов окисных соединений с малой плотностью значительно повышает удельную прочность материалов, что особенно важно в авиационной технике.

## ЛИТЕРАТУРА


1. Хаузнер Г. Порошковая металлургия, 1966, № 9, с. 98.
2. Finlaysen P. C. Metallurgia, 1968, № 463, p. 201.
3. Powder Metallurgy, 1968, № 21.
4. Новые материалы, получаемые методами порошковой металлургии. Сборник докладов конференции научного общества АН ГДР. Перев. с нем. Кефера Г. Г. Изд-во «Металлургия», 1966.
5. Павловская Е. И., Шибряев Б. Ф. Металлокерамические фильтры. Изд-во «Недра», 1967.
6. Белозерский Н. А. Карбонилы металлов. Металлургиздат, 1958.
7. Badshaw N. E. a. o. Pouder Metallurgy, 1967, № 19, p. 13.
8. Меерсон Г. А., Зеликман А. Н. Металлургия редких металлов. Металлургиздат, 1955.
9. Свойства тугоплавких металлов и сплавов. Перев. с англ. Захарова А. М., Царева Г. Л.; под ред. Савицкого Е. М., Изд-во «Металлургия», 1968.
10. Салли А. Хром. Металлургиздат, 1958.
11. Агеев Н. В. и др. Порошковая металлургия, 1963, № 2, с. 88.
12. Сб. «Порошковая металлургия» (ЦНИИЧМ), вып. 43. Под ред. Борока Б. А. Изд-во «Металлургия», 1965.
13. Айзенкольб Ф. Порошковая металлургия. Металлургиздат, 1959.
14. Щедров К. П., Гакман Ж. Д. Жаростойкие материалы. Изд-во «Машиностроение», 1965.
15. Эпик А. П., Добровольский А. Г. В сб. «Порошковая металлургия в машиностроении и приборостроении» (ИМСС АН УССР). Изд. АН УССР, 1961.
16. Федорченко И. М., Андриевский Р. А. Основы порошковой металлургии. Изд-во АН УССР, 1961.
17. Новикова Т. А. Медные порошки. Металлургиздат, 1962.
18. Джонс В. Д. Основы порошковой металлургии. Свойства и применение порошковых материалов. Изд-во «Мир», 1965.
19. Sands R. I., Shakespeare C. R. Powder Metallurgy. Practice and Application. GlorgeNews Limited, London, 1966.
20. Кокарев и др. Порошковая металлургия, 1968, № 12, с. 21.
21. Kobrin C. L. Iron age, 1967, № 2, p. 51.
22. Кларк Ф. Новейшие методы порошковой металлургии. Атомиздат, 1965.
23. Дуфек В., Мичулек И. Порошковая металлургия, 1967, № 6, с. 100.

24. Благин В. И. Опыт изготовления металлокерамических деталей, ВИНИТИ, 1958.
25. Каминский Я. А. Труды VII Всесоюзной научно-технической конференции по порошковой металлургии, Ереван, 1964, с. 64.
26. Аксенов Г. И. Основы порошковой металлургии. Куйбышев, Книжное изд-во, 1962.
27. Виноградов Г. А., Семенов Ю. Н. Прокатка металлических порошков. Металлургиздат, 1960.
28. Тихонов Г. Ф. и др. Порошковая металлургия, 1966, № 11, с. 9.
29. Jones D. J. and Munery P. Powder Metallurgy, 1967, № 10.
30. Сб. «Электротехнические металлокерамические изделия». ЦИНИЭП, 1959.
31. Бадян А. Х. Порошковая металлургия и металлообработка. Материалы IV республиканского научно-технического семинара. Под ред. Манукяна Н. В. Ереван, Книжное изд-во, 1967, с. 110.
32. Борок Б. А. и др. Порошковая металлургия, 1968, № 4, с. 29.
33. Лобашев Б. П. и др. В сб. «Порошковая металлургия в новой технике», под ред. Рыбальченко М. К. Изд-во «Наука», 1968, с. 91.
34. Поздняк Н. З., Крушинский А. Н. Проектирование и оборудование цехов порошковой металлургии. Изд-во «Машиностроение», 1965.
35. Богатин Д. Е. Производство металлокерамических деталей. Изд-во «Металлургия», 1968.
36. Михайленко А. Я., Крапухин В. В. Печи цветной металлургии. Металлургиздат, 1959.
37. Шмыков А. А. В сб. «Электротермическое оборудование для работы с контролируемыми атмосферами», под ред. Шмыкова А. А., Маергойза И. И. Информстандартэлектро, 1967.
38. Шмыков А. А. Металловедение и термическая обработка металлов, 1961, № 8, с. 2.
39. Маергойз И. И. Установки для приготовления контролируемых атмосфер, ВНИИЭМ, 1964.
40. Каррол-Порчинский Ц. Материалы будущего. Изд-во «Химия», 1966.
41. Рабинович М. Х. Прочность, температура, время. Изд-во «Наука», 1968.
42. Appelt K., Paskkiewer M. Elektrochim akta, 1968, № 4, p. 843.
43. Burkin A. R., Richardson F. D. Powder Metallurgy, 1967, № 19, p. 41.

**БОГАТИН Давид Ефимович**

**Порошки цветных металлов**

Редактор издательства *Е. К. Полторацкая*
Технический редактор *Т. С. Пронченкова*
Обложка художника *В. В. Евдокимова*

---

Сдано в производство 30/IX 1969 г. Подписано в печать 21/I 1970 г.
Бумага типографская № 2 $84 \times 108^1/_{32}$ = 1,625 бум. л.
5,46 печ. л. (усл.) Уч.-изд. л. 5,34
Изд. № 5472. Т-01535. Тираж 3400 экз. Заказ 1351. Цена 27 коп

---

Издательство «Металлургия», Москва, Г-34,
2-й Обыденский пер., 14

Владимирская типография Главполиграфпрома
Комитета по печати при Совете Министров СССР
г. Владимир, ул. Победы, д. 18-б.

27 коп.



ИЗДАТЕЛЬСТВО
·МЕТАЛЛУРГИЯ·
1970